

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard SAMANOS

LICENCIE ES SCIENCES
INGENIEUR E.S.C.I.L.

Première thèse

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION DE SYNTHÈSE
DE L'ACETATE DE VINYLE
PAR ACETOXYDATION DE L'ETHYLENE EN PHASE GAZEUSE**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 22 juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE Président

F. COUSSEMANT . . .
R. MONTARNAL . . .
L. SAJUS } Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550419_0002

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard SAMANOS

LICENCE ES SCIENCES
INGENIEUR E.S.C.I.L.

Première thèse

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION DE SYNTHÈSE
DE L'ACÉTATE DE VINYLE
PAR ACÉTOXYDATION DE L'ÉTHYLENE EN PHASE GAZEUSE**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 22 juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE *Président*

F. COUSSEMANT . . .

R. MONTARNAL . .

L. SAJUS

} *Examineurs*



La présente étude a été effectuée dans les laboratoires de l'Institut Français du Pétrole.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur P. LAFFITTE, membre de l'Institut, qui a bien voulu présider ce Jury, ainsi qu'à M. le Professeur F. COUSSEMANT et à MM. R. MONTARNAL et L. SAJUS qui ont accepté de faire partie de la Commission d'examen.

Je tiens à remercier l'Institut Français du Pétrole en la personne de son Président Directeur Général M. R. NAVARRE ainsi que M. CHAPELLE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, M. L. SAJUS, Directeur de la Division Recherches Chimiques de Base, et M. LE PAGE, Directeur du Service Catalyseurs, de m'avoir fourni les conditions favorables à la préparation de cette thèse.

Que M. R. MONTARNAL, Maître de Recherches à l'I. F. P. et M. P. BOUTRY, Ingénieur de Recherches à l'I. F. P., trouvent ici l'expression de ma vive reconnaissance pour les conseils qu'ils m'ont prodigués au cours de ce travail ainsi que pour leur contribution à ma formation de chercheur.

Je remercie la Société Péchiney St-Gobain et en particulier Mme VETTER d'avoir bien voulu réaliser et interpréter les clichés de microscopie électronique.

D'autre part, sans les conseils et l'aide des Ingénieurs et Techniciens de la Division Recherches Chimiques de Base et du Département de Physique, particulièrement Mme CHENEBAUX, ce travail n'aurait pu être mené à bien. Je leur exprime mes vifs remerciements de même qu'à mes collègues de laboratoire dont l'assistance et la sympathie m'ont été des plus précieuses.

Je remercie enfin les secrétaires de la Division Recherches Chimiques de Base de l'aide qu'elles m'ont apportée dans la réalisation de cette thèse.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	5
Chapitre I - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES	7
I. 1. Historique	7
I. 2. Synthèse de l'acétate de vinyle en phase liquide	8
I. 3. Synthèse de l'acétate de vinyle en phase vapeur	10
Chapitre II - PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS	17
Caractéristiques physiques des supports	17
II. 1. Dépôt du palladium	18
II. 11. Imprégnation des supports	18
A. Mise en œuvre de l'expérimentation	18
B. Résultats expérimentaux	21
B1. Absence d'interaction support-solution	21
B2. Existence d'interaction support-solution	22
B. 21. Cas de l'alumine et silice en présence de solutions ammoniacales de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m\text{X}_2$	23
B. 22. Cas de l'alumine en présence de solutions de $\text{PdCl}_2 + \text{HCl}$ ou $\text{PdCl}_2 + \text{NaCl}$	28
B. 23. Cas de l'alumine en présence de solutions acides de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	36
Conclusion	37
II. 12. Obtention du palladium métallique et carac- térisation du dépôt	38

A. Mise en œuvre de l'expérimentation	38
B. Résultats expérimentaux	45
B1. Absence d'interaction support-solution	45
B2. Existence d'interaction support-solution	46
B. 21. Cas de l'adsorption de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$ sur silice et alumine	46
B. 22. Cas du dépôt du palladium sur alumine à partir de solutions de chlorure de palladium	51
B. 23. Cas du dépôt du palladium sur alumine à partir de solutions de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	53
Conclusion	54
II. 2. Dépôt de l'activateur	54
II. 21. Cas de la silice	54
II. 22. Cas de l'alumine	57
Conclusion	58
Chapitre III. EXPERIMENTATION CATALYTIQUE	59
III. 1. Mise en œuvre de l'expérimentation	59
III. 11. Conditions expérimentales	59
III. 12. Expression des résultats	59
III. 2. Performances des différents catalyseurs	60
III. 21. Essais exploratifs	60
III. 22. Influence de la teneur en acétate de sodium et palladium	63
III. 23. Influence de la dispersion du palladium	64
III. 3. Etude cinétique	65
III. 31. Cinétique initiale	65
III. 32. Influence du temps de contact	69
III. 33. Influence de la vapeur d'eau	71
III. 4. Interaction du support avec l'acide acétique et l'eau	72
III. 5. Discussion des résultats	72

III. 51. Effet du support	72
III. 52. Détermination de l'équation cinétique à partir du mécanisme proposé	74
III. 53. Comparaison avec les résultats expérimentaux	77
CONCLUSIONS GENERALES	81
BIBLIOGRAPHIE	83
ANNEXE I. Brevets	85
ANNEXE II. Appareillages	87
ANNEXE III. Analyses chromatographiques	89

INTRODUCTION GENERALE

A l'heure actuelle, l'acétate de vinyle est le plus important des esters vinyliques à cause de ses applications industrielles dont les principales sont les productions d'acétate de polyvinyle, d'alcool polyvinylique et de copolymères.

Jusqu'à de récentes années, sa production était assurée par action de l'acide acétique sur l'acétylène. Cette réaction était effectuée en phase liquide ou vapeur. Dans le procédé en phase liquide, l'acétylène barbote dans l'acide acétique liquide contenant généralement un sel de mercure comme catalyseur à 40-50° C. Le diacétate d'éthylidène apparaît comme produit secondaire. Les rendements en acétate de vinyle restent faibles, ce qui fait que le procédé est pratiquement abandonné au profit du procédé en phase vapeur. Dans celui-ci, la réaction s'effectue vers 180-250° C sur un catalyseur composé généralement d'acétate de zinc ou de cadmium déposé sur charbon actif ou silice. Le rapport acétylène-acide acétique employé est grand afin de réduire la formation de diacétate d'éthylidène.

De nombreuses recherches pour remplacer l'acétylène par un mélange éthylène et oxygène ont abouti, il y a quelques années, à deux types de procédé : l'un en phase liquide, l'autre en phase vapeur. Les catalyseurs utilisés sont respectivement un sel de palladium et du palladium supporté. Alors que la réaction du premier procédé est décrite dans la littérature, peu d'informations sont données sur le second. Si, à priori, ces deux procédés diffèrent dans leur principe, il existe cependant une certaine analogie car les conditions opératoires sont parfois très ressemblantes et la nature du métal catalytiquement actif est la même, que le catalyseur soit solide ou dissous.

Dans un premier chapitre, seront présentées les données bibliographiques concernant la synthèse de l'acétate de vinyle en phase liquide et vapeur, ce qui permet de définir l'orientation du travail.

L'absence d'étude systématique de la préparation des catalyseurs nous a conduit à consacrer une grande partie de notre travail à l'étude de l'imprégnation des supports et à la caractérisation des catalyseurs. Ce sera l'objet du deuxième chapitre.

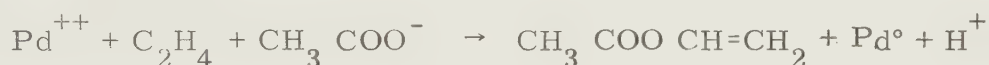
Enfin le troisième chapitre concerne essentiellement l'étude cinétique de la réaction de synthèse de l'acétate de vinyle. Les résultats décrits permettent de proposer un mécanisme réactionnel qui rend compte de l'influence expérimentale des différents facteurs étudiés.

Chapitre I

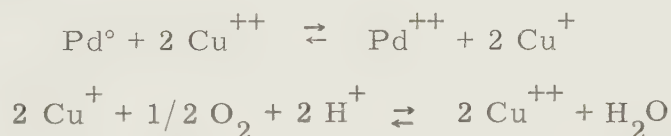
DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

I. 1. Historique

Vers 1958, Smidt et ses collaborateurs (1) ont montré qu'il était possible de synthétiser l'acétaldéhyde par action de l'éthylène sur le chlorure de palladium en solution aqueuse et ont ainsi donné naissance au procédé Wacker. De nombreux travaux sur cette réaction ont été publiés depuis (2). Peu de temps après, Moiseev (3) met en évidence la possibilité de préparer l'acétate de vinyle par une réaction semblable en remplaçant l'eau par l'acide acétique glacial. La présence d'acétate de sodium est alors nécessaire et il y a précipitation de palladium métallique. En son absence, il y a seulement absorption réversible de l'éthylène (1). La réaction globale s'écrit de la manière suivante :



Pour obtenir un système catalytique, il est nécessaire de réaliser la réoxydation du palladium qui se trouve réduit. Moiseev et ses collaborateurs (3) ont utilisé la parabenzoquinone. Les sels cuivriques apparaissent plus appropriés car les sels cuivreux sont facilement réoxydés par l'oxygène :



La réaction catalytique peut donc être effectuée en une seule ou deux étapes. Dans le premier cas, l'éthylène et l'oxygène traversent simultanément la solution d'acide acétique contenant les sels de palladium et de cuivre. Dans le second cas, l'éthylène réagit avec la solution du sel de palladium en absence d'oxygène et le palladium réduit est ensuite réoxydé par le cuivre cuivrique en présence d'un courant d'air ou d'oxygène.

Vers 1962 apparaît un nouveau procédé d'obtention d'acétate de vinyle (4) en phase vapeur par passage d'un mélange gazeux d'éthylène, oxygène et acide acétique sur catalyseur à base de palladium supporté. Depuis, un certain nombre de brevets ont fait leur apparition et constituent la source majeure d'informations concernant cette réaction.

I. 2. Synthèse de l'acétate de vinyle en phase liquide

Récemment, Van Helden et Kohl (5) ont publié leurs travaux concernant la réaction de l'éthylène sur l'acétate de palladium en l'absence de système rédox :

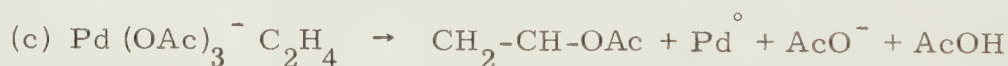


En plus de l'acétate de vinyle, il y a formation de produits secondaires dont les plus importants sont l'acétaldéhyde et le diacétate d'éthylidène. La vitesse de la réaction est considérablement augmentée par la présence d'acétate de sodium de même que la sélectivité en acétate de vinyle.

L'étude cinétique montre que la vitesse de consommation d'éthylène est proportionnelle aux concentrations d'acétates de palladium et de sodium dans les conditions choisies. Les résultats sont interprétés à l'aide des réactions suivantes :



Ce complexe π oléfine-palladium subit un réarrangement puis une décomposition suivant des étapes mal connues. La réaction globale s'écrit :



En supposant l'étape (c) limitative, l'application du principe de l'état stationnaire sur Pd (OAc)_3^- et $\text{Pd (OAc)}_3^- \text{C}_2\text{H}_4$ conduit à la relation suivante :

$$\frac{-d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = K [\text{Pd (OAc)}_2] [\text{NaOAc}] [\text{C}_2\text{H}_4]$$

L'ordre 1 par rapport à l'éthylène et l'acétate de sodium avait déjà été observé par Belov (6).

En ce qui concerne les produits secondaires, certains d'entre eux sont liés à la présence d'adjuvants introduits avec le palladium pour le solubiliser ($\text{LiCl} \dots$) ou pour le réoxyder ($\text{Cu Cl}_2 \dots$). En effet, dans le cas de l'acétate de palladium et en absence de système rédox, Van Helden et ses collaborateurs (5) ont décrit les phénomènes lors de l'addition de chlorure de lithium : pour des rapports molaires croissants Cl^-/Pd inférieur à 0,5, la sélectivité en acétate de vinyle diminue, la formation d'acétaldéhyde augmente tandis que la sélectivité en diacétate d'éthylidène reste constante. Pour des rapports Cl^-/Pd supérieurs, il y a apparition d'une réaction de dimérisation de l'éthylène en butène. Pour des rapports Cl^-/Pd supérieurs à 2, la réaction de vinylation est presque complètement supprimée. Parallèlement, les mesures spectrophotométriques U. V. sur les mélanges $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + 4 \text{Cl}^-$ dans l'acide acétique montrent que le coordinat acétate est progressivement déplacé par Cl^- . A la limite, avec un excès de chlorure, l'équilibre suivant est entièrement déplacé vers la droite :



La formation croissante d'acétaldéhyde avec le rapport molaire Cl^-/Pd est en accord avec d'autres travaux (8) (9).

En présence de sels de cuivre, Clark et ses collaborateurs (7) ont observé l'apparition d'esters de l'éthylène glycol pour de fortes concentrations en chlorure.

L'acétaldéhyde peut être produit de différentes façons :

- Le complexe éthylène-palladium peut réagir avec l'eau selon une réaction de type "Wacker".
- L'acétate de vinyle peut être hydrolysé, spécialement en présence de Pd^{++} (10).
- Enfin, en l'absence complète d'eau, l'acétate de vinyle peut produire de l'acétaldéhyde et de l'anhydride acétique selon une réaction catalysée par Pd^{++} et l'ion acétate (11).

Quant au diacétate d'éthylidène, sa formation ne résulte pas d'une simple addition de l'acide acétique sur l'acétate de vinyle, car en utilisant CH_3COOD comme solvant, il n'y a pratiquement pas de deutérium dans le diacétate d'éthylidène (11). Sans décrire la façon dont cela pouvait se

faire, Moiseev et ses collaborateurs (11) ont émis l'hypothèse de la formation d'un ion carbonium $\text{CH}_3\text{COO}^+\text{CHCH}_3$ lors des étapes de décomposition du complexe π oléfine-palladium. Cet ion carbonium peut soit perdre un proton et donner l'acétate de vinyle, soit réagir avec le solvant et donner le diacétate d'éthylidène.

Enfin, pour former les acétates de l'éthylène glycol, il semble qu'il faille la présence simultanée de Pd^{++} et Cu^{++} et un rapport Cl^-/Pd élevé. Clark et ses collaborateurs (7) invoquent la formation de complexes bimétalliques pour expliquer leurs formations.

I. 3. Synthèse de l'acétate de vinyle en phase vapeur

Les informations concernant cette réaction sont encore rares à l'heure actuelle. Nous passerons successivement en revue les données bibliographiques issues des brevets et des publications.

Analyses des brevets et performances actuelles

La littérature de brevets constitue la source majeure d'informations. Malheureusement, son exploitation présente des difficultés à cause du manque de logique dans la présentation des conditions et des performances, et de l'existence de lacunes ou d'incorrections dans les données expérimentales. La liste des brevets consultés figure en Annexe I.

En ce qui concerne les conditions expérimentales, si le domaine de température invoqué est très large, il semble que la zone la plus favorable soit comprise entre 100 et 150° C. Les résultats décrits sont généralement obtenus à pression atmosphérique. Les temps de contact sont élevés. Quant aux réactifs gazeux, ils ne sont pas introduits dans les proportions stœchiométriques. On observe le plus souvent un excès d'éthylène.

Au sujet du catalyseur, bien que de nombreux métaux du groupe VIII du tableau de Mendeleiev aient été invoqués, il semble que le palladium soit de loin le plus spécifique. Déposé sur différents supports (alumine, silice, charbon actif, anatase ...), il est utilisé, soit sous forme de chlorure de palladium, soit à l'état de métal. Il n'est pas impossible que sous l'influence du milieu réactionnel, le catalyseur soit susceptible de se rééquilibrer pour donner une espèce active assez semblable, malgré des états précurseurs différents. Dans le cas du catalyseur à base de chlorure de palladium, l'addition simultanée ou non de chlorure cuivrique ou de chlorure ferrique comme adjuvants a été mentionnée (US-3190912-

Can 760990 - Brit. 1003347). Avec ce système catalytique, des quantités notables d'acétaldéhyde et parfois de diacétate d'éthylidène apparaissent en même temps que l'acétate de vinyle et le gaz carbonique. Il semble que l'on soit ici en présence d'une nouvelle version du procédé d'oxydation de l'éthylène en milieu acétique contenant du chlorure de palladium et des sels de cuivre comme catalyseur. Le cas du catalyseur à base de palladium métallique est de loin le plus fréquemment cité. La présence d'activateurs de nature très différente a été mentionnée. Les phosphates de sodium, potassium ou zinc semblent efficaces (Can 785799) ainsi que les acétates de zinc ou de cadmium (Fr 1557426). Cependant les acétates de métaux alcalins paraissent les plus importants. Dans ce dernier cas, les rendements en acétate de vinyle augmentent avec leurs teneurs. Le sel de potassium semble présenter une meilleure efficacité comparativement au sodium ou lithium (Fr 1520433). La synthèse de l'acétate de vinyle s'effectue alors avec de bonnes sélectivités. L'acétaldéhyde, s'il est détecté, n'apparaît que sous forme de traces.

La réaction peut être étendue à d'autres acides carboxyliques et d'autres oléfines.

Krekeler et Krönig (12) ainsi que Schwerdtel (13) ont rapporté dans la littérature les résultats obtenus à l'échelle pilote permettant de faire le point sur les performances actuelles du procédé. La réaction est effectuée sous pression de 5 à 10 kg/cm² à une température comprise entre 175 et 200° C. Le catalyseur est constitué de trois composants : un support résistant vis-à-vis de l'acide acétique, un métal noble qui est très certainement le palladium et un "modérateur" dont la nature n'est pas mentionnée mais qui, d'après les brevets, serait un acétate de métal alcalin.

Les pourcentages ainsi que les conversions des réactifs sont présentés dans le tableau suivant :

Réactifs	% à l'entrée du réacteur	Conversion
C ₂ H ₄	~ 56	10
O ₂	~ 8	65
CH ₃ COOH	~ 26	20

Le pourcentage d'oxygène n'est que de 8 % à l'entrée du réacteur à cause des limites d'explosion, ce qui a pour conséquence de maintenir faibles les conversions en éthylène et acide acétique. Les réactifs qui n'ont pas réagi sont recyclés.

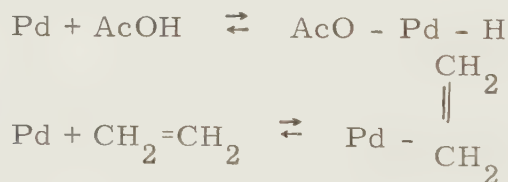
Les produits de la réaction sont l'acétate de vinyle (environ 200 g par litre de catalyseur et par heure), le gaz carbonique et l'eau. L'acétaldéhyde n'apparaît que sous forme de traces. L'acide acétique subit très peu de dégradation au cours de la réaction : 95 à 100 % de la quantité introduite est intégralement transformée en acétate de vinyle.

L'activité du catalyseur diminue au cours du temps, mais il a été observé que le "modérateur" migrait lentement hors du lit catalytique. L'injection en continu d'une petite quantité de "modérateur", dans le but de réapprovisionner le catalyseur, permet de stabiliser l'activité sur une période de 4 000 heures.

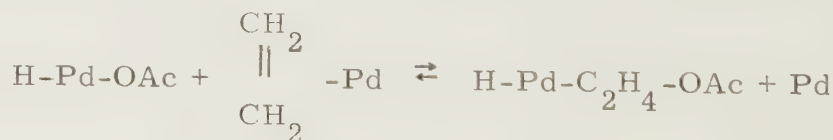
Etude du mécanisme réactionnel

Au cours de notre travail, deux publications concernant le mécanisme de la réaction sont apparues (14) (15). Kunugi et ses collaborateurs (14) ont étudié en cinétique initiale l'influence des pressions partielles des différents réactifs sur la vitesse de formation de l'acétate de vinyle. Les ordres apparents obtenus sont respectivement 0,3 et 1 par rapport à l'oxygène et l'acide acétique, tandis que pour des pressions partielles d'éthylène croissantes, la vitesse de formation d'acétate de vinyle augmente jusqu'à un maximum puis décroît. Le mécanisme proposé comporte les étapes suivantes :

(1) Adsorption compétitive de l'éthylène et acide acétique :



(2) Insertion de l'éthylène entre le palladium et l'acide acétique :



(3) Décomposition du complexe formé par l'oxygène adsorbé dissociativement

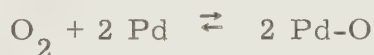


(4) Desorption des produits formés

L'étape (3) est supposée limitative. L'équation cinétique qui en résulte, moyennant certaines approximations, permet de rendre compte des résultats expérimentaux.

De leurs côtés, Nakamura et ses collaborateurs (15) ont étudié l'influence de la teneur en acétate de potassium à la surface du catalyseur. L'activité d'abord très faible en son absence, augmente considérablement avec sa teneur pour passer par un maximum. A teneurs en palladium et acétate de potassium déterminées (1 % et 3 % en poids respectivement), la vitesse de formation de l'acétate de vinyle augmente avec les pressions partielles d'éthylène et d'acide acétique jusqu'à un maximum puis décroît. Le mécanisme proposé comporte les étapes suivantes :

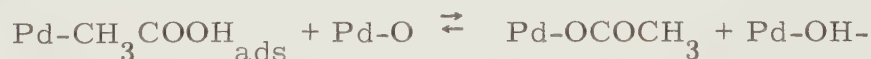
(1) Adsorptions dissociatives de l'éthylène et de l'oxygène



(2) Adsorption associative de l'acide acétique



(3) Abstraction de l'hydrogène de l'acide acétique adsorbé



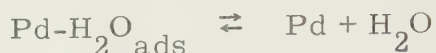
(4) Réaction entre l'acide acétique et l'éthylène en phase adsorbée



(5) Desorption de l'acétate de vinyle



(6) Réaction de formation de l'eau et désorption



L'étape limitative est supposée être la réaction (4) et l'établissement de la formule cinétique permet d'établir la correspondance avec les résultats expérimentaux.

Il est peu probable que ces mécanismes, purement formels, correspondent à la réalité, d'autant plus que dans les deux cas, ils ne rendent pas compte de l'activation de la réaction par la présence d'acétates alcalins. Nakamura (15) a pourtant montré qu'en faisant passer un mélange d'éthylène, oxygène et acide acétique sur un catalyseur imprégné de propionate de potassium, on obtenait, en début de réaction, du propionate de vinyle et de l'acide propionique. Ceci prouve que l'activateur déposé sur le catalyseur prend part à la réaction et le mécanisme réactionnel doit en rendre compte, ce qui n'est pas le cas à l'heure actuelle.

En conclusion des données bibliographiques concernant la synthèse de l'acétate de vinyle en phase vapeur, il se dégage un certain nombre d'informations à partir desquelles l'orientation du travail peut être définie.

1) Le catalyseur qui paraît le plus efficace à l'heure actuelle est le palladium métallique supporté en présence d'un activateur. Nous avons décidé de conserver cette formule catalytique en nous limitant à l'emploi d'acétate de sodium comme activateur. Les méthodes de préparation des catalyseurs, décrites dans la littérature, ne sont abordées que sous un angle descriptif très sommaire. En outre, si quelques caractéristiques texturales, comme par exemple la surface spécifique des supports, sont parfois présentées, il n'en est plus de même au sujet des caractéristiques du dépôt métallique.

C'est pourquoi, nous avons consacré une partie importante de notre travail à l'étude de la préparation et à la caractérisation des catalyseurs. Ce sera l'objet du deuxième chapitre.

2) En ce qui concerne les performances catalytiques, les brevets ne donnent que des exemples ponctuels ne permettant que d'approcher très sommairement le phénomène catalytique. Par ailleurs les études cinétiques partielles, décrites dans la littérature, aboutissent à des mécanismes réactionnels dont le lien avec la réalité n'est que purement gratuit.

En conséquence, après avoir sélectionné différents types de catalyseurs actifs, nous avons été amenés à effectuer une étude cinétique plus complète de la réaction. Les résultats obtenus ont permis de proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de l'influence expérimentale des différents facteurs. Ceci fera l'objet du troisième chapitre.



Chapitre II

PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

L'élaboration des catalyseurs de la réaction de synthèse de l'acétate de vinyle comporte les dépôts à la surface des supports :

- de palladium métallique
- de l'activateur qui sera dans notre cas l'acétate de sodium.

Nous avons étudié chacune de ces étapes en nous limitant au cas des supports d'alumine et de silice. On aurait pu imaginer la fabrication complète des supports. Nous avons préféré éviter ce travail fastidieux et partir de supports industriels. Ceci présente l'avantage de ne pas être influencé par les problèmes de reproductibilité de préparation des supports.

Caractéristiques physiques des supports

La surface spécifique est mesurée par sorptométrie. A partir de la densité structurale et de la densité de grain, on déduit le volume poreux total. Enfin, la porosimétrie au mercure permet de déterminer la répartition poreuse.

Avant utilisation, le support de silice contenant initialement 4 à 5 % de sodium, est lavé à l'acide nitrique au Soxhlet pendant 16 heures. Il est ensuite rincé à l'eau distillée jusqu'à neutralité, puis séché à l'étuve pendant une nuit. La teneur en sodium est tombée à 200 ppm. L'alumine ne subit aucun traitement avant utilisation. Sa teneur initiale en sodium est environ 50 ppm.

Les caractéristiques texturales des deux supports sont rassemblées dans le tableau 1. Les figures 1 et 2 présentent les répartitions poreuses.

Tableau 1

CARACTERISTIQUES TEXTURALES DES SUPPORTS

Support	Surface spécifique en m^2/g	Densité de grain g/cm^3	Densité structurale g/cm^3	Volume poreux total en $\text{cm}^3/100 \text{ g}$
Silice	220	0,66	3,22	120
Alumine	190	1,12	3,17	58

II. 1. Dépôt du palladium

Le dépôt du palladium métallique, qui se fait généralement à partir de différentes solutions de sels du métal, peut se décomposer en deux étapes fondamentales :

(a) La première est l'imprégnation des supports à l'aide de solutions de sels métalliques. Par "imprégnation" nous entendons la série des opérations, de mouillage (pénétration de la solution dans le support), de lavage éventuel, et d'évaporation du solvant.

(b) La seconde comprend les différents traitements susceptibles de réduire le palladium à l'état de métal.

Les caractéristiques du dépôt métallique sont fonction de nombreux paramètres comme par exemple la nature, du support, de la solution du sel métallique; ainsi que des divers traitements effectués au cours de la fabrication du catalyseur. Ce fait n'est absolument pas spécifique au palladium.

Pour cette raison, nous avons étudié les phénomènes intervenant au niveau de chacune des deux étapes énoncées ci-dessus, afin de déterminer laquelle des deux est responsable des bonnes ou mauvaises dispersions observées et de mettre en évidence, dans la mesure du possible, l'influence de certains paramètres comme, par exemple, la température de calcination.

II. 11. Imprégnation des supportsA. Mise en œuvre de l'expérimentation

A. 1. Choix des solutions d'imprégnation

Nous avons utilisé, pour l'étude qui suit, les deux sels de palladium les plus courants : le chlorure et le nitrate de palladium II. Nous les avons mis en œuvre :

FIGURE 1
COURBE DE POROSIMETRIE AU MERCURE DE LA SILICE

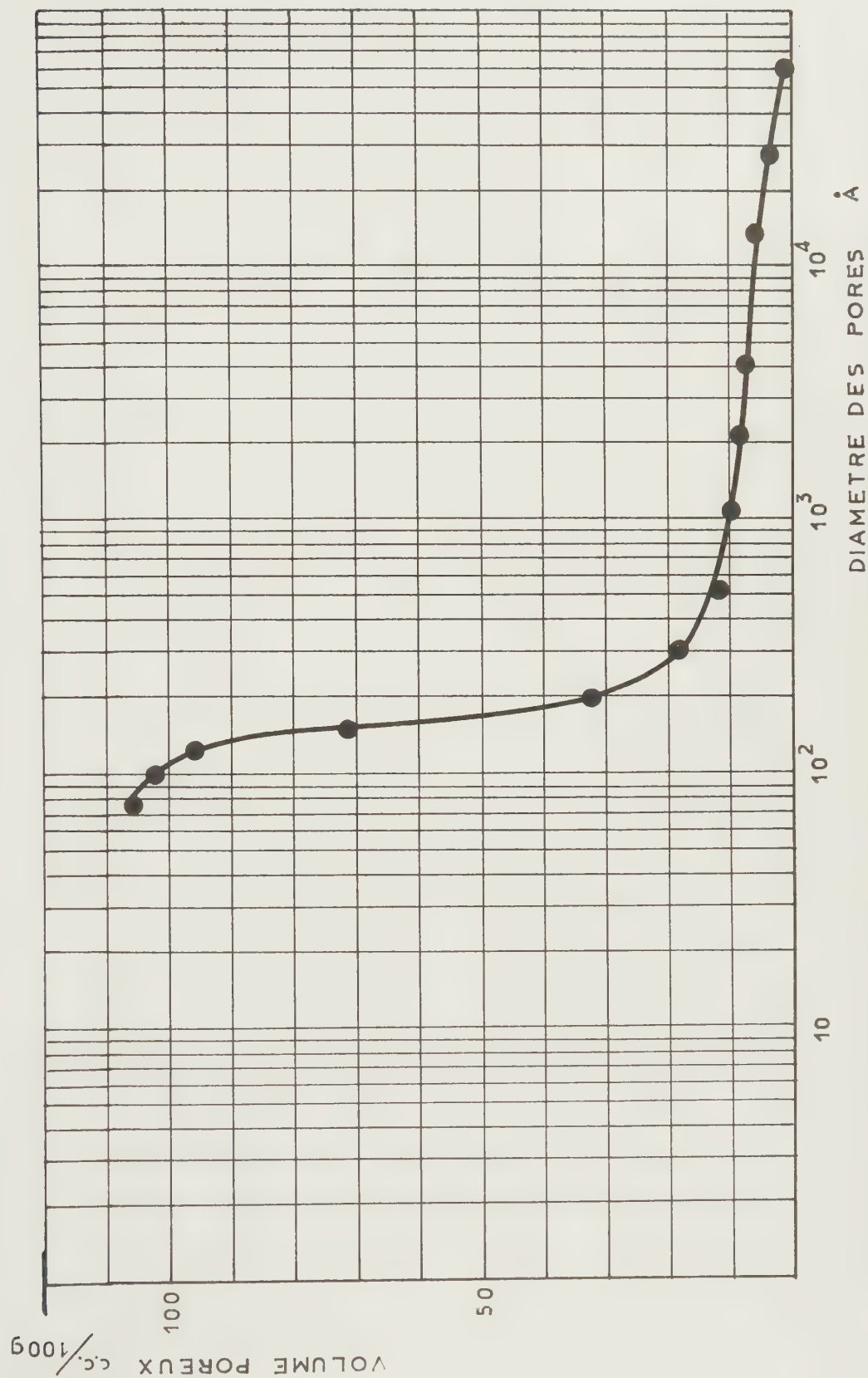
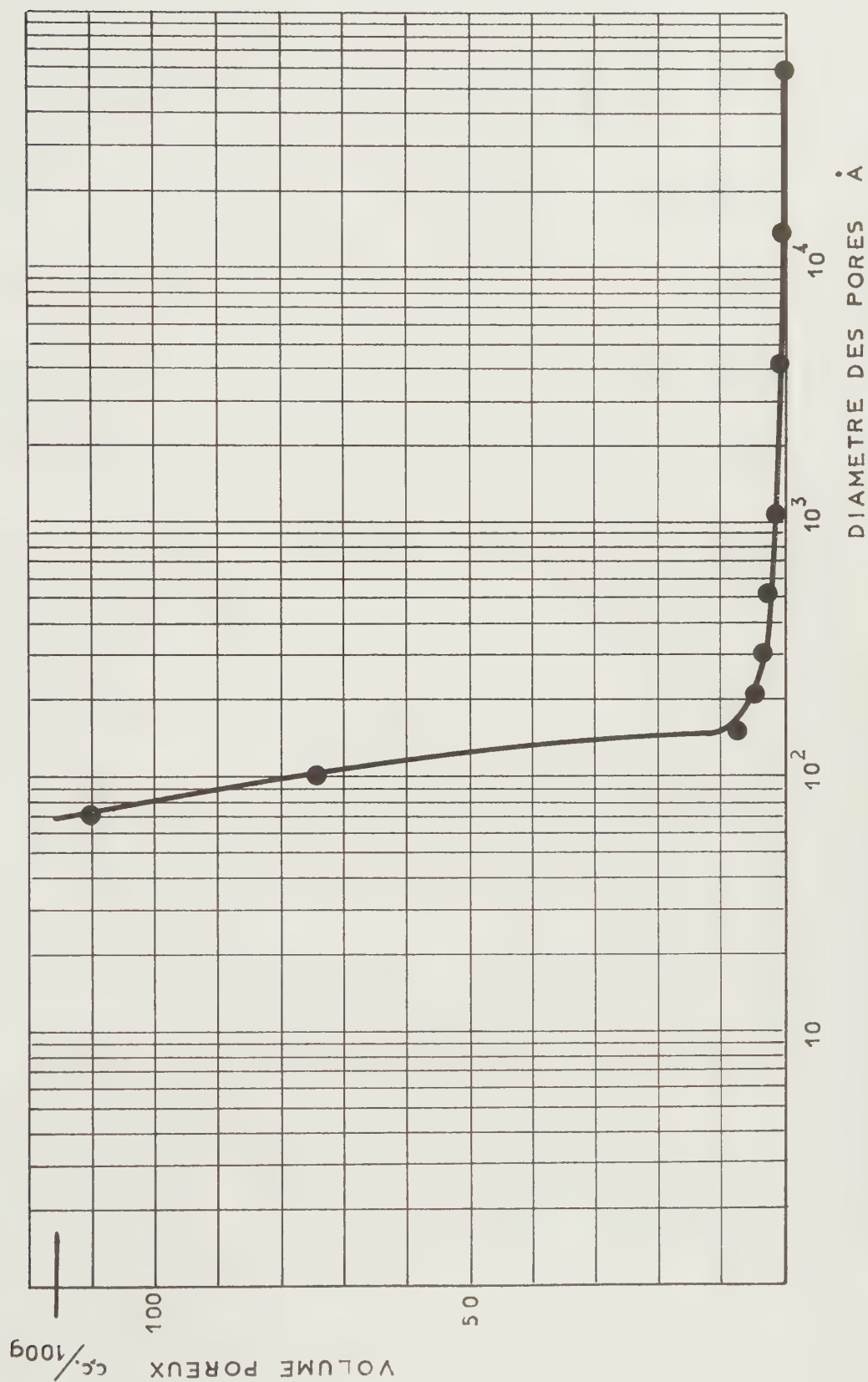


FIGURE 2

COURBE DE POROSIMETRIE AU MERCURE DE L'ALUMINE



- d'une part en solution acide ou neutre. $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ est facilement soluble dans les solutions nitriques. PdCl_2 en présence d'acide chlorhydrique ou de solution de chlorure de sodium donne l'anion PdCl_4^{--} .

- d'autre part en solution ammoniacale par simple dissolution dans l'ammoniaque. Ils réagissent alors pour donner des complexes de la forme $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m\text{X}_2$ où $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou NO_3^- (16). Nous avons complété la série avec l'acétate de palladium capable, lui aussi de se complexer avec l'ammoniaque de la même manière.

A. 2. Méthodes de dosage du palladium

a) Méthode volumétrique (17)

Les solutions acides de nitrate ou chlorure de palladium sont traitées par une quantité connue de solution titrée d'EDTA en excès; cet excès est lui-même déterminé par addition d'une solution titrée de chlorure de zinc à $\text{pH}=10$ (le pH est réglé par addition de soude) en présence de noir Eriochrome T comme indicateur.

La méthode volumétrique n'est utilisable que pour les solutions acides de palladium. En effet, en solution ammoniacale, les sels de palladium donnent des complexes très stables qui ne peuvent être déplacés par l'EDTA, rendant inutilisable cette méthode. C'est pourquoi, nous nous sommes tournés vers la spectrophométrie d'absorption ultraviolet-visible.

b) Utilisation de l'Ultraviolet-visible

Le principe est le suivant : on se place dans une zone de longueur d'onde où le soluté absorbe de façon caractéristique et où la densité optique, qui est directement enregistrée sur l'appareil, est proportionnelle à la concentration du soluté. Un étalonnage préalable permet de doser les solutions à partir de la hauteur des raies d'absorption.

En plus de sa rapidité et de sa simplicité, l'intérêt de la méthode consiste dans le fait qu'il est possible, dans le cas où l'on suit une adsorption d'un soluté sur un support, de doser directement la quantité adsorbée en plaçant dans le faisceau de référence la solution après adsorption, l'autre faisceau traversant la solution initiale.

Les raies d'absorption utilisées pour les dosages sont les suivantes : les complexes de la forme $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m\text{X}_2$ où $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , AcO^- absorbent tous à 295 nm, mettant en évidence l'influence quasiment nulle de l'anion sur le reste de la molécule. Dans le cas du chlorure de palladium en solution

chlorhydrique ou en présence de chlorure de sodium, les raies d'absorption se situent entre 420 et 475 nm, 420 nm, représentant la raie de PdCl_2 dans l'eau et 475 nm caractérisant l'anion PdCl_4^{--} .

A3 - Essais préliminaires

Nous avons procédé à quelques essais exploratifs en vue de déterminer l'existence ou non d'une interaction chimique entre les différents supports et les solutions des sels de palladium au niveau de l'imprégnation, ce fait conditionnant, en partie, le mode opératoire adopté par la suite. Ces essais consistent à immerger les supports (alumine et silice) dans un excès de solution, par rapport au volume de rétention, contenant les différents sels du métal. Deux cas sont possibles :

- La concentration en palladium dans la solution reste constante et égale à la concentration initiale. C'est le cas d'absence d'interaction support-solution.

- La concentration de la solution diminue au cours du temps mettant en évidence une interaction,

Le tableau 2 résume les différentes possibilités.

Tableau 2

DETERMINATION DE L'EXISTENCE OU NON D'INTERACTION SUPPORT-SOLUTION

Sels de départ	Alumine	Silice
$\text{PdCl}_2 + \text{HCl}$ ou NaCl	O	X
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$	O	X
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_m \text{X}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$	O	O

O : Existence d'interaction

X : absence d'interaction.

A4 - Modes opératoires

a) Absence d'interaction support-solution

C'est le cas de la silice en présence de solutions acides de nitrate ou chlorure de palladium. Le mode opératoire adopté consiste en une étape de mouillage avec un volume de solution égal au volume de rétention, suivie d'une évaporation de la solution qui peut s'effectuer à différentes températures (40 à 120° C) suivant la pression (20-760 mm de mercure).

b) Existence d'interaction support-solution

Le processus comporte les différentes étapes suivantes :

- Le support et un excès connu de solution (de 3 à 30 fois le volume de rétention) contenant la quantité de palladium désirée sont laissés en contact durant deux jours. On prend soin d'agiter de temps en temps. Le palladium restant en solution est dosé suivant les méthodes précédemment décrites.

- Retiré de la solution, le support est lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination de toutes traces d'anions (chlorure, nitrate ou acétate) dans les eaux de lavage.

- Le support est séché à l'étuve durant une nuit à 120° C.

Cependant, dans le cas un peu particulier du nitrate de palladium en solution acide en présence d'alumine, du fait de la nature de l'interaction support-solution sur laquelle nous reviendrons plus tard, "l'imprégnation à sec", c'est-à-dire avec un volume de solution égal au volume de rétention du support est obligatoire, sous peine de perdre une partie du palladium engagé dans l'expérience. De même, l'étape de lavage à l'eau distillée n'est pas effectuée.

B. Résultats expérimentaux et discussion.

B. 1. Absence d'interaction support-solution

Lorsqu'on immerge le support de silice dans un excès de solution acide, par rapport au volume de rétention, de chlorure ou nitrate de palladium, la concentration en métal dans la solution reste constante et égale à la concentration initiale. Il en est de même pour l'acidité des solutions.

Ces faits montrent que la silice se comporte comme un corps inerte vis-à-vis du chlorure et nitrate de palladium de même qu'avec les acides chlorhydrique et nitrique contenus dans les solutions.

Du fait de cette absence d'interaction chimique support-solution, le mouillage du support se réduit à un processus de pénétration des liquides dans les pores du support. Différents auteurs (18) (19) ont montré que les diamètres des pores étant petits, les pressions capillaires sont très grandes devant la pression atmosphérique. L'évacuation des gaz occlus à l'intérieur des pores ne doit donc pas nuire à la pénétration des solutions. Il en résulte des temps de pénétration de l'ordre de quelques secondes.

Globalement, l'évaporation consiste en une élimination des solutions d'acides jusqu'à la précipitation des nitrate et chlorure de palladium à la surface des supports. La dispersion des sels déposés peut être caractérisée sous un angle macro et microscopique.

Durant l'évaporation, les gros pores vont s'assécher plus rapidement que les petits et il est probable que la précipitation des nitrate et chlorure de palladium qui se réalise au moment où la limite de solubilité est atteinte, se fasse en certaines zones privilégiées. Alors qu'à l'œil nu, le dépôt des sels métalliques semble homogène à l'intérieur des grains du support, nous verrons plus tard qu'il n'en est plus de même à l'examen au microscope électronique et que la dispersion macroscopique peut être hétérogène.

La dispersion microscopique est en fait définie par la dimension des cristaux et sera d'autant meilleure que les cristaux seront plus fins. On peut penser que les facteurs influençant l'évaporation tels que la température et la pression, peuvent modifier la qualité des dépôts des sels métalliques. Ces facteurs sont, dans la pratique, difficilement contrôlables et nous anticiperons un peu en disant que leurs influences ne sont guère importantes sur les caractéristiques physiques du dépôt.

B. 2. Existence d'interaction support-solution

Dans le cas d'une interaction par échange ionique par exemple, on peut prévoir l'obtention d'une très bonne dispersion microscopique du dépôt. Par ailleurs, l'expérience montre que les paramètres régissant cette interaction et donc la qualité du dépôt, sont bien définis et facilement contrôlables.

C'est pourquoi, nous nous sommes particulièrement intéressés aux méthodes impliquant au cours de l'imprégnation une interaction chimique

support-solution, qui comprennent les trois cas suivants :

- La silice et l'alumine en présence de solutions ammoniacales de sels de palladium
- L'alumine en présence de solutions de chlorure de palladium
- L'alumine en présence de solutions acides de nitrate de palladium.

La nature de l'interaction chimique support-solution est différente pour chacun des trois cas cités, et nous oblige donc à les présenter successivement.

B. 21. Cas de la silice et l'alumine en présence de solutions ammoniacales de sels de palladium

Lorsqu'on immerge les supports de silice et d'alumine dans des solutions ammoniacales de chlorure, nitrate ou acétate de palladium, les volumes de solutions étant supérieurs aux volumes de rétention des supports, on observe une diminution de la concentration en soluté au cours du temps ainsi que de la normalité de la solution. L'adsorption du soluté est quantitativement plus importante dans le cas de la silice.

Des phénomènes semblables ont été cités dans la littérature dans les cas du platine (20) et palladium (21) respectivement en présence de silice et silice-alumine, ce qui a conduit à l'hypothèse d'un échange cationique selon la réaction :

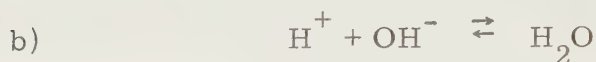
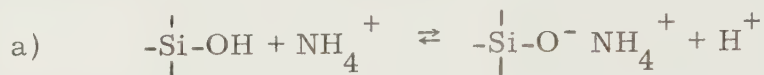


où M représente le métal et S le support. Dans notre cas cette hypothèse suppose que la silice et l'alumine soient susceptibles de se mettre sous la forme S-NH_4^+ et que, en plus, l'adsorption du cation $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$ soit réversible : l'addition de NH_4^+ doit provoquer une désorption du cation. Nous avons voulu vérifier quantitativement ces phénomènes dans le cas de la silice.

a) Interaction silice-ammoniaque

Au contact d'un excès de solution titrée d'ammoniaque par rapport au volume de rétention, la présence du support a pour effet de diminuer la normalité de la solution.

La masse de support est maintenue constante d'un essai à l'autre (1,3 g) de même que le volume de la solution (10 cc) dont seulement la normalité initiale varie. Le tableau 3 présente les résultats obtenus. La quantité de NH_4^+ adsorbé par gramme de support est une fonction croissante de la normalité initiale (figure 3). Il y a neutralisation des sites acides de la silice selon la réaction :



L'élimination des protons de la solution b) provoque les diminutions observées des normalités des solutions ainsi qu'un déplacement de l'équilibre a) vers la droite. Si l'on remplace l'ammoniaque par une solution de chlorure d'ammonium, les quantités de $\text{SiO}^- \text{NH}_4^+$ formées sont négligeables comparativement au cas précédent car l'élimination des protons ne se fait pas. Il en résulte que l'addition de NH_4Cl dans les solutions d'ammoniaque ne modifie pratiquement pas les quantités d' NH_4^+ adsorbé.

Tableau 3
INFLUENCE DE LA NORMALITE INITIALE
SUR L'ADSORPTION DE NH_4^+

$[\text{NH}_4\text{OH}]$ initial en mole $\times 10^{-2}$ pour 10 cc	$[\text{NH}_4\text{OH}]$ après contact avec la silice en mole $\times 10^{-2}$ pour 10 cc	Différence en mole $\times 10^{-2}$ pour 10 cc	Millimoles d' NH_4^+ adsorbé par g de silice
0,0136	0,005	0,0131	0,1
0,125	0,037	0,0755	0,58
0,547	0,387	0,160	1,23
0,737	0,562	0,175	1,35
1,075	0,89	0,185	1,42
1,86	1,66	0,205	1,58
3,66	3,33	0,33	2,54
7,26	6,82	0,44	3,38

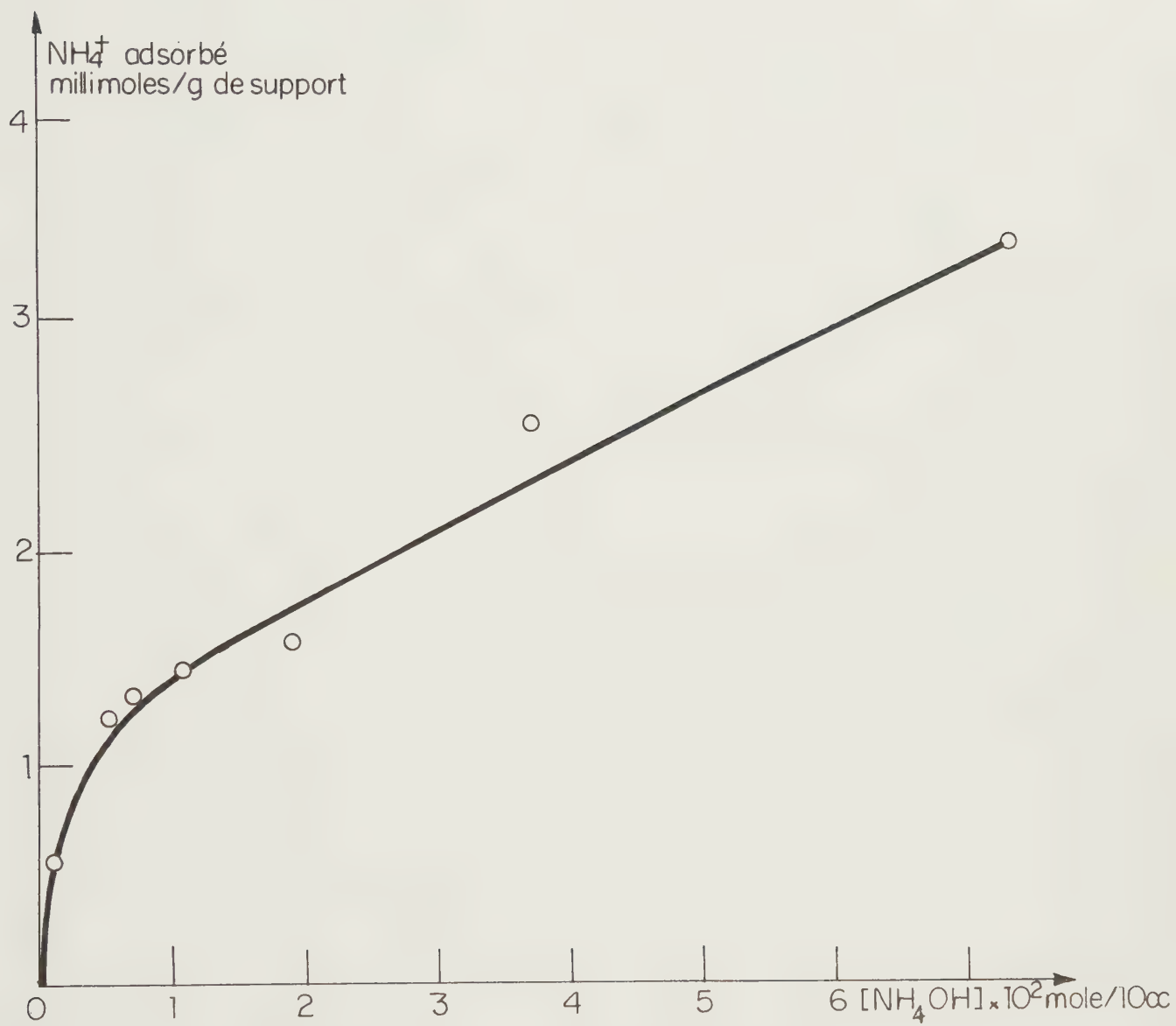


Fig.3. INTERACTION SILICE - AMMONIAQUE



b) Réversibilité de l'adsorption et étude de l'équilibre

Si après adsorption du palladium sur le support, on ajoute du chlorure d'ammonium, la concentration en palladium dans l'excès de solution augmente, mettant en évidence le caractère réversible de l'adsorption.

b1) Aspect théorique

Selon l'hypothèse de travail émise ci-dessus, nous pouvons considérer l'équilibre :



La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[(\text{SiO}^-)_2 \text{Pd} (\text{NH}_3)_m^{++}] [\text{NH}_4^+]^2}{[\text{SiO}^- \text{NH}_4^+]^2 [\text{Pd} (\text{NH}_3)_m^{++}]}$$

D'où la relation :

$$\log K = -2 \log [\text{SiO}^- \text{NH}_4^+] - \log \frac{[\text{Pd} (\text{NH}_3)_m^{++}]}{[(\text{SiO}^-)_2 \text{Pd} (\text{NH}_3)_m^{++}]} + 2 \log \text{NH}_4^+$$

Nous poserons :

$$K_d = \frac{[\text{Pd} (\text{NH}_3)_m^{++}]}{[(\text{SiO}^-)_2 \text{Pd} (\text{NH}_3)_m^{++}]}$$

K_d sera appelé coefficient de partage. Il représente le rapport entre la quantité de palladium restant en solution et sous forme adsorbée. L'existence de l'équilibre impose la relation suivante :

$$\log K_d = - \log K - 2 \log [\text{SiO}^- \text{NH}_4^+] + 2 \log [\text{NH}_4^+]$$

Si on se place dans des conditions où $[\text{SiO}^- \text{NH}_4^+]$ reste sensiblement constant, par exemple en travaillant à faible concentration en palladium, de façon à ce que le nombre de sites échangés soit faible devant le nombre de sites total, on doit obtenir une relation linéaire entre $\log K_d$ et $\log [\text{NH}_4^+]$ avec une pente égale à 2.

b2) Conditions expérimentales et vérification de l'existence de l'équilibre d'échange cationique

L'expérimentation consiste à faire varier la concentration en NH_4^+ en maintenant tous les autres paramètres constants. Dans 5 tubes à essais contenant chacun 1,115 g de support, on verse 10 cc de solution ammoniacale (2N) de chlorure de palladium ($1,09 \times 10^{-2}$ mole/l) et des volumes croissants (1 à 10 cc) de solution de chlorure d'ammonium (4,6 mol/l). Les solutions sont complétées à 20 cc par des quantités appropriées d'eau distillée. Après repos de deux jours, afin d'obtenir l'équilibre d'adsorption, les dosages de palladium en solution sont effectués par la méthode spectrophotométrique U. V. -visible.

Les concentrations en sel métallique dans les solutions et sur le support sont données en hauteur de raie d'absorption. Les concentrations en NH_4^+ sont supposées égales aux concentrations introduites de chlorure d'ammonium, l'ammoniaque présente dans le milieu, par sa faible constante de dissociation, ne fournissant qu'une quantité négligeable d' NH_4^+ devant les quantités introduites, dans le domaine de concentrations utilisées. Le tableau 4 présente les résultats obtenus :

Tableau 4
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NH_4^+
SUR LE COEFFICIENT DE PARTAGE

$[\text{NH}_4^+]$ en mole $\times 10^{-3}$ dans 20 cc	Pd solution	Pd support	$K_d = \frac{\text{Pd solution}}{\text{Pd support}}$	$\log (K_d \times 10)$	$\log (\text{NH}_4^+ \times 1000)$
4,6	3,4	7,5	0,413	0,616	0,663
8,3	5,8	4,6	1,26	1,100	0,919
14,7	8	2,3	3,48	1,542	1,168
25,8	9,6	1	9,6	1,982	1,412

L'étude de l'interaction silice-ammoniaque nous a montré que dans les conditions choisies, $[\text{SiO}-\text{NH}_4^+] \simeq 1,42 \times 10^{-3}$ mole/g de silice. La quantité de palladium introduite est telle que dans le cas d'une adsorption complète par échange, elle n'élimine que $0,19 \times 10^{-3}$ mole d' NH_4^+ /g de silice. La variation maximale de $[\text{SiO}-\text{NH}_4^+]$ est donc de 13 %, ce qui permet de considérer ce terme comme constant en première approximation.

La courbe obtenue en portant $\log K_d$ en fonction de $\log [\text{NH}_4^+]$ est une droite de pente 1,87 c'est-à-dire sensiblement 2 (figure 4).

Les résultats expérimentaux confirment donc l'existence de l'échange cationique.

Dans le cas de l'alumine, les résultats sont qualitativement identiques, ce qui permet de donner la même interprétation schématisée de la façon suivante :

- Interaction alumine-ammoniaque :



- Equilibre d'échange cationique :



Quantitativement, les adsorptions de soluté sont moins grandes. A titre de comparaison, il est possible de déposer en une seule imprégnation 4 et 0,5 % en poids de palladium métallique, respectivement dans le cas de la silice et de l'alumine, les conditions expérimentales étant identiques. Ceci résulte du fait que l'acidité du support d'alumine est inférieure à celle de la silice et par conséquent le nombre de sites échangeables $-\underset{|}{\overset{|}{\text{AlO}}}^- \text{NH}_4^+$ est plus faible. Il en découle une adsorption quantitativement moins importante.

Que ce soit dans le cas de l'alumine ou de la silice, l'équilibre d'adsorption invoqué est indépendant de la nature de l'anion correspondant au cation $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$. C'est ce que confirme l'expérience car les résultats sont identiques, que l'on utilise le chlorure, le nitrate ou l'acétate de palladium ammoniacal.

Après adsorption du palladium par cet échange, le lavage à l'eau distillée ne provoque pas de désorption du palladium et permet ainsi

d'éliminer la fraction de métal restée en solution ainsi que le chlorure d'ammonium. L'eau n'intervient pas directement sur l'équilibre d'échange cationique et permet ainsi de "figer" le système avec la quantité de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$ adsorbée à l'équilibre.

Enfin l'étape de séchage à 120° C se réduit, globalement, à une simple élimination de l'eau contenue dans les pores du support sans modification du dépôt de palladium, qui apparaît donc infiniment dispersé sur les sites acides de la silice. A la suite de ce traitement, les produits présentent une couleur jaune plus ou moins intense suivant la teneur en métal. En l'absence de lavage, avant le séchage, l'équilibre peut évoluer en cours d'évaporation. En outre le dépôt du palladium se fera de deux manières, une partie par chimisorption, et une autre par cristallisation de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m\text{Cl}_2$.

B. 22. Cas de l'alumine en présence de solutions de $\text{PdCl}_2 + \text{HCl}$ ou $\text{PdCl}_2 + \text{NaCl}$

Le support d'alumine, immergé dans une solution chlorhydrique de chlorure de palladium adsorbe le soluté au cours du temps. On constate, qu'à concentration initiale en métal constante, la quantité adsorbée sur le support diminue lorsque la concentration en acide chlorhydrique augmente. Le même processus a lieu en remplaçant l'acide chlorhydrique par le chlorure de sodium.

En présence d'anions Cl^- , le chlorure de palladium donne lieu à l'équilibre $\text{PdCl}_2 + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_4^{--}$. Cet équilibre est mis en évidence par spectrophotométrie U. V. -visible : les raies d'absorption se déplacent de 420 à 475 nm lorsque la concentration en Cl^- augmente.

Pour expliquer l'adsorption du palladium sur l'alumine, il est assez logique d'invoquer une compétition d'adsorption entre PdCl_4^{--} et Cl^- permettant ainsi de rendre compte qualitativement de l'influence de la concentration en ion chlorure dans les solutions.

a) Interaction alumine-acide chlorhydrique

Des échantillons de 1 g d'alumine sont mis au contact de 20 cc de solution, contenant des quantités croissantes d'acide chlorhydrique (1N). Après une journée de repos, les solutions sont dosées à l'aide de soude. Les quantités d'acide chlorhydrique introduites initialement et mesurées après contact avec l'alumine sont rassemblées dans le tableau 5 et la figure 5.

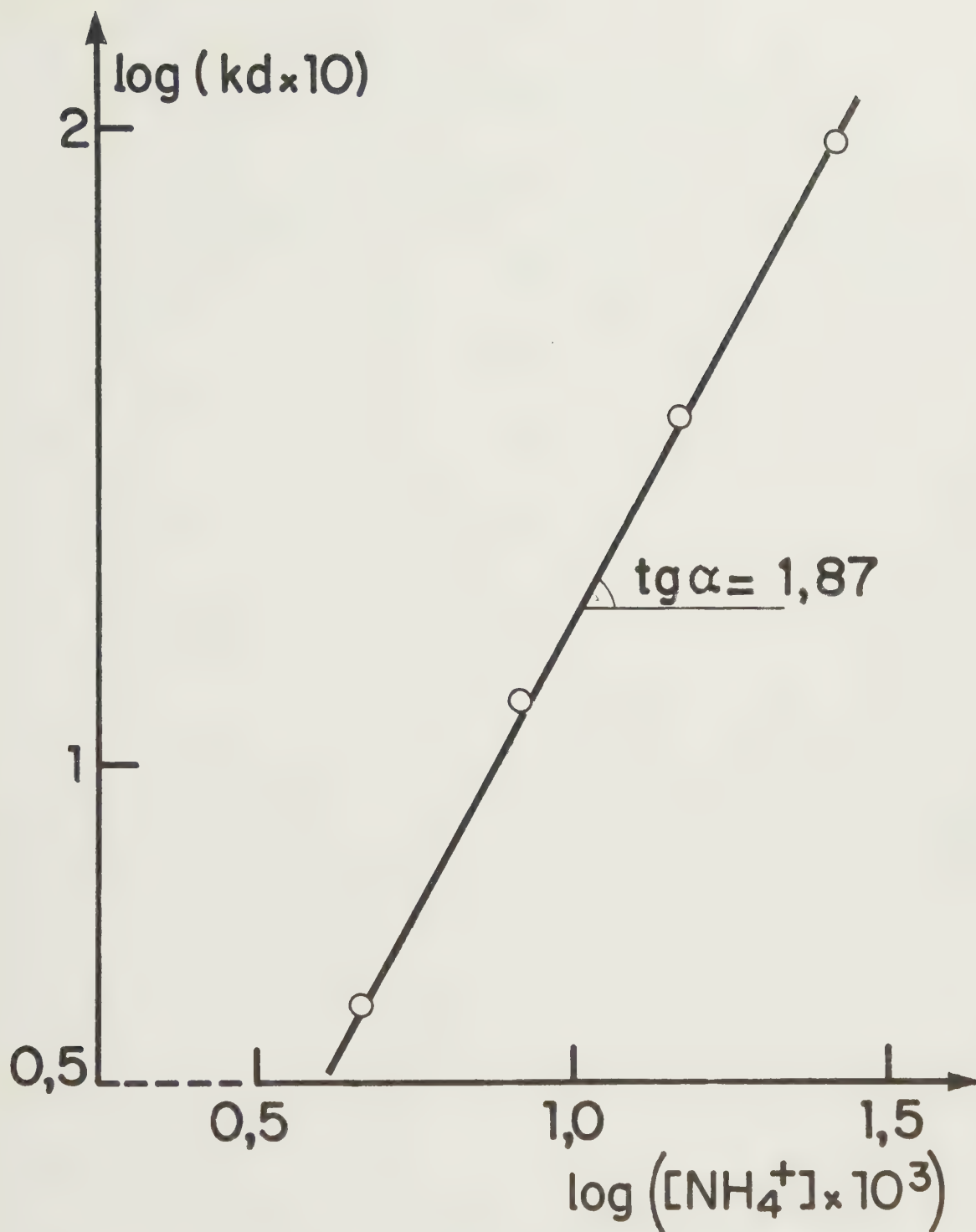


Fig.4. Influence de la concentration en NH_4^+ sur l'adsorption du palladium.

Tableau 5

INFLUENCE DE LA NORMALITE INITIALE
SUR L'ADSORPTION DE Cl^-

[HCl] initial en moles $\times 10^{-3}$ pour 20 cc	[HCl] après contact avec l'alumine en moles $\times 10^{-3}$ pour 20 cc	Millimoles de Cl^- adsorbé par g d'alumine
1	0,68	0,32
1,8	1,38	0,44
3,2	2,80	0,40
5,6	5,10	0,50
10	9,52	0,48

Vis-à-vis des solutions, l'alumine se comporte comme une base pour donner la réaction :



La formation de $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Al}}}^+ \text{Cl}^-$ atteint un palier qui correspond à la saturation des sites basiques par Cl^- et qui montre que l'action de HCl se limite à la surface du catalyseur. Ce palier est atteint pour des concentrations relativement faibles d'HCl, ce qui implique que l'équilibre invoqué est fortement déplacé vers la droite.

b) Influence de la concentration en ion chlorure

b1) Aspect théorique

Par analogie avec la silice en présence de chlorure de palladium ammoniacal, considérons le cas d'un échange anionique, cette fois-ci, selon l'équilibre :



En renouvelant le calcul effectué dans le cas de l'échange cationique, on obtient la relation :

$$\log K_d = -\log K + 2 \log Cl^- - 2 \log [Al^+ Cl^-]$$

K représente la constante thermodynamique de l'équilibre

K_d est le coefficient de partage :
$$K_d = \frac{[PdCl_4^{--}]}{[Al_2^+ PdCl_4^{--}]}$$

Dans le cas où cet échange anionique existe, on doit obtenir une relation linéaire entre $\log K_d$ et $\log Cl^-$ en se plaçant dans des conditions où $\log [Al^+ Cl^-]$ reste sensiblement constant.

b2) Conditions expérimentales et résultats

L'expérimentation consiste à faire varier la concentration en ions chlorure, par addition d'acide chlorhydrique ou de chlorure de sodium, tous les autres paramètres étant maintenus constants. La masse de support utilisé est de 1 g et le volume des solutions égal à 20 cc.

Après repos de deux jours, afin d'obtenir l'état d'équilibre, les dosages de palladium en solution sont effectués par spectrophotométrie U. V. -visible. Les concentrations sont données en hauteur de raie d'adsorption. Nous avons vérifié qu'il y avait proportionnalité entre ces grandeurs et les concentrations en palladium dans les conditions utilisées. Quant aux concentrations en ions chlorure à l'équilibre, présentées dans les tableaux qui vont suivre, elles ne sont pas rigoureusement égales à celles introduites initialement car les formations de $Pd Cl_4^{--}$ et $Al^+ Cl^-$ en consomment une partie. Nous en avons tenu compte.

b2 α) Cas des faibles concentrations en palladium

Dans cette série d'essais, la quantité de palladium mise en jeu est de $3,38 \times 10^{-5}$ mole au contact de 1 g de support, ce qui correspond à un catalyseur à 0,36 % en poids de palladium métallique dans le cas d'une adsorption complète.

* Cas de $PdCl_2 + HCl$

Dans les conditions choisies, l'interaction alumine -HCl a montré que $[Al^+ Cl^-] \simeq 0,45 \times 10^{-3}$ mole/g d'alumine. La quantité de palladium introduite est telle que dans le cas d'une adsorption complète par échange, elle n'élimine que $0,0675 \times 10^{-3}$ mole de Cl^- /g d'alumine. La variation maximale de $[AlCl]$ est donc de 15 %, ce qui permet de considérer ce terme comme constant en première approximation.

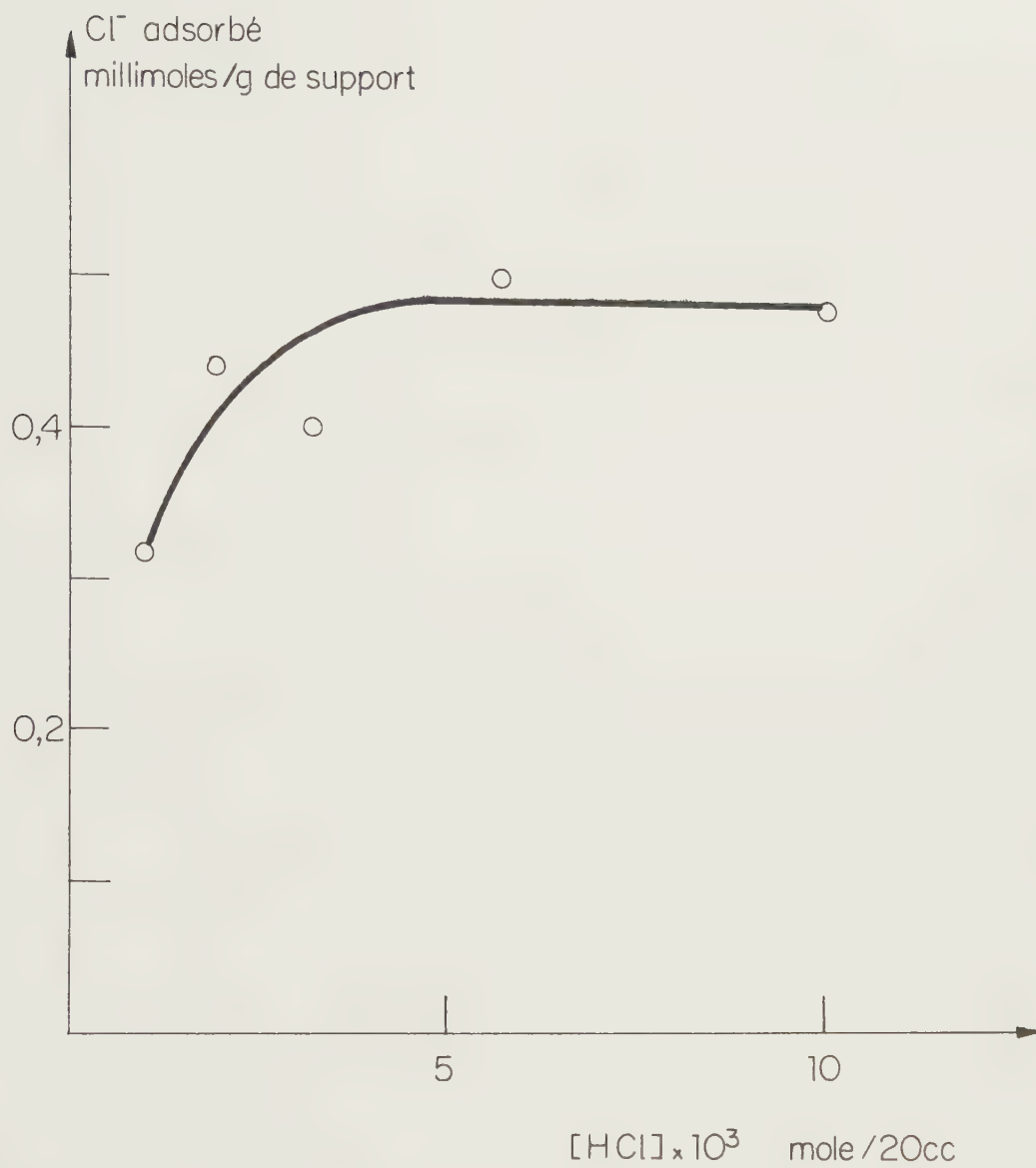


Fig.5. INTERACTION ALUMINE-ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Tableau 6

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN Cl^-
SUR LE COEFFICIENT DE PARTAGE

Cl^- en mole $\times 10^{-3}$ dans 20 cc	Pd solution	Pd support	Kd	log Kd x 100	log ($\text{Cl}^- \times 10^3$)
1,4	4	9,8	0,408	1,612	0,146
2,8	8,1	5,4	1,5	2,176	0,448
5,2	11,5	2,1	5,48	2,738	0,716
9,6	13	0,6	21,6	3,335	0,982
14,6	13,5	ϵ			

* Cas de Pd Cl_2 + NaCl

Tableau 7

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN Cl^-
SUR LE COEFFICIENT DE PARTAGE

Cl^- en mole $\times 10^{-3}$ dans 20 cc	Pd solution	Pd support	Kd	log Kd x 100	log ($\text{Cl}^- \times 10^3$)
6,15	ϵ	13,6	ϵ		0,789
10,95	ϵ	13,6	ϵ		1,040
19,1	0,96	12,54	0,0765	0,884	1,282
34,2	2,35	11,15	0,211	1,324	1,534
51,5	5,35	8,15	0,656	1,817	1,710
65	8,3	5,20	1,59	2	1,812

Dans les deux cas présentés, la courbe obtenue en portant $\log K_d$ en fonction de $\log [AlCl]$ est une droite dont la pente est sensiblement égale à 2 (figure 6).

Les résultats expérimentaux confirment donc l'hypothèse de l'échange cationique dans les conditions choisies.

b2 β) Cas des fortes concentrations en palladium

Le même travail expérimental est fait en multipliant la concentration en palladium par 5 sans modifier la masse de support (1 g) ce qui permet l'obtention de catalyseurs à 1,8 % poids de métal dans le cas d'une adsorption complète. Les quantités d'ions chlorure introduites sont comparables à celles du paragraphe précédent. Le rapport molaire Pd/Cl est donc sensiblement multiplié par 5.

Tableau 8

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN Cl^- SUR LE COEFFICIENT DE PARTAGE

Cl^- en mole $\times 10^{-3}$ dans 20 cc	Pd solution	Pd support	$K_d \times 100$	$\log K_d \times 100$	$\log Cl^- \times 10$
Cas de $PdCl_2 + HCl$					
0,7	1,8	11	0,164	1,204	0,845
1,5	4,1	8,2	0,5	1,700	1,176
2,9	7	5,15	1,36	2,134	1,462
5,3	9,5	2,5	3,74	2,573	1,732

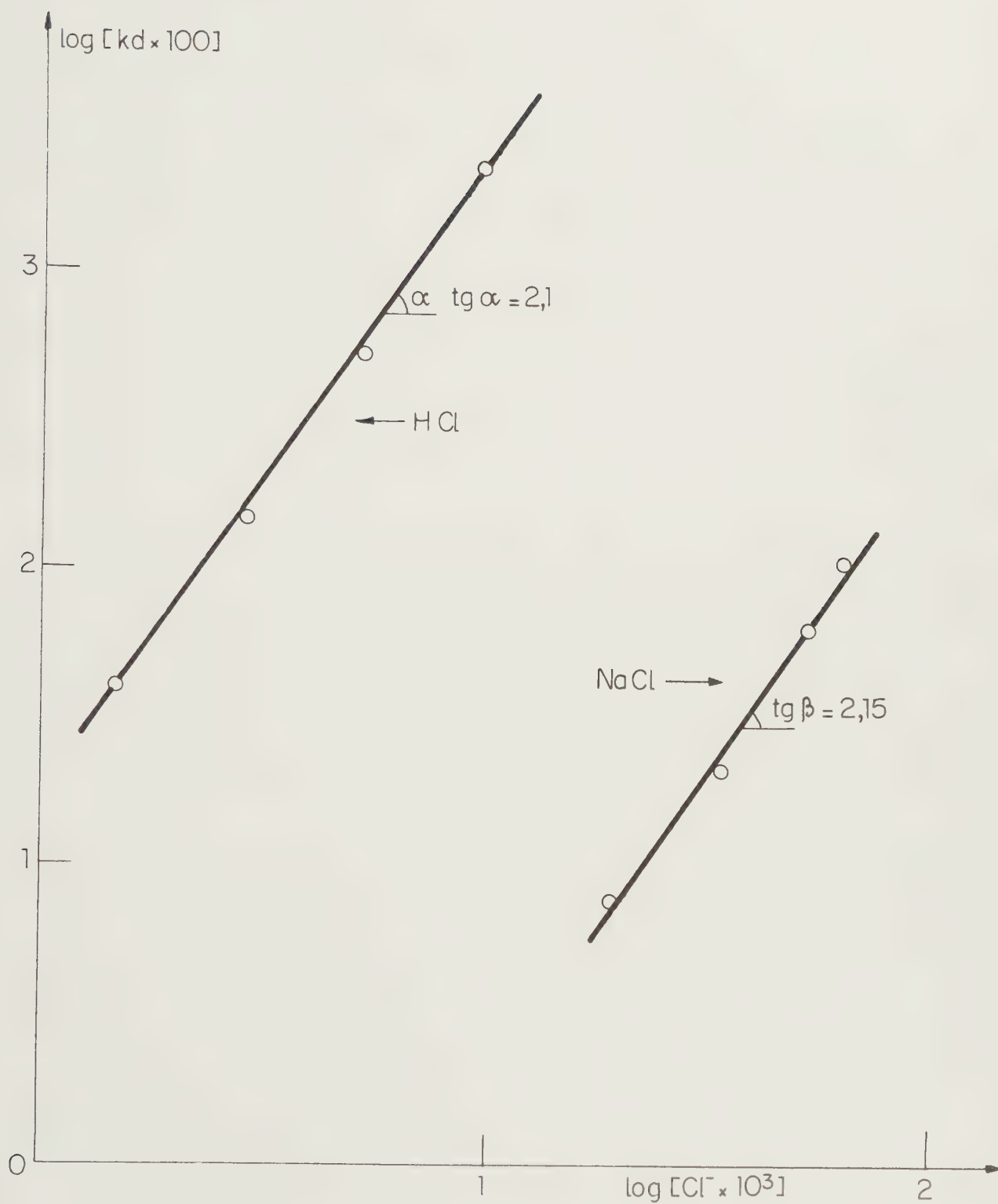


Fig.6. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN Cl^- SUR L'ADSORPTION DU PALLADIUM. Cas des faibles concentrations en Pd

Tableau 8 (suite)

Cas de PdCl ₂ + NaCl						
	Cl ⁻ en mole X10 ⁻³ dans 20 cc	Pd solution	Pd support	Kd x 100	log Kd x 100	log Cl ⁻ x 10
(a)	0,34	ε	13,5			
(b)	6,15	0,85	12,5	6,8	0,832	1,789
(c)	10,95	2,2	11,3	19,5	1,290	2,040
	19,1	4,25	9,45	45	1,653	2,282
	34,2	7,3	6,5	112	2,05	2,534
(d)	51,2	9,35	4,45	210	2,322	2,710

A partir des données du tableau 8, les courbes obtenues en portant $\log \text{Kd}$ en fonction de $\log \text{Cl}^-$ sont des droites de pentes sensiblement égales à 1,5 (figure 7). Dans l'hypothèse de l'échange anionique, on ne peut plus considérer $[\text{AlCl}]$ comme constant, car dans les conditions choisies, sa variation maximale est de l'ordre de 75 % pour une adsorption complète du palladium. On peut penser, à priori, que l'origine de la diminution des pentes des droites comparativement aux cas du paragraphe précédent peut être attribuée à l'épuisement des sites échangeables. Cette explication, en partie exacte, ne permet pas de rendre compte de tous les résultats expérimentaux.

Il existe, en effet, un phénomène supplémentaire : si après adsorption du palladium, on rajoute des quantités de NaCl dans les essais (a) (b) (c) du tableau 8 de façon à se trouver dans les mêmes conditions de concentration que (d), le palladium repasse seulement en partie, en solution (tableau 9). Il existe une fraction de palladium, adsorbée irréversiblement, d'autant plus importante que la concentration en Cl^- est faible lors de l'adsorption. A la limite, en l'absence totale de Cl^- , le support au contact de la solution de chlorure de palladium prend progressivement la couleur brun foncé, la solution se décolore totalement et il y a un léger précipité brun d'hydroxyde de palladium qui se forme à l'extérieur des grains dans la solution.

Tableau 9

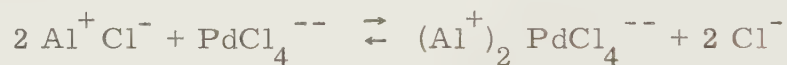
ETUDE DE LA REVERSIBILITE DE L'ADSORPTION

	Pd solution	Pd support		Pd solution	Pd support
(a)	ϵ	13, 5	Addition de NaCl $\longrightarrow$	5, 85	7, 65
(b)	0, 85	12, 5		7, 25	6, 25
(c)	2, 2	11, 3		7, 6	5, 9
(d)	9, 35	4, 45		9, 35	4, 45

c) Discussion

L'interaction chimique entre l'alumine et les solutions de chlorure de palladium semble faire intervenir deux phénomènes suivant les conditions expérimentales :

- une adsorption réversible correspondant à un échange anionique selon la réaction :



- une adsorption quasiment irréversible qui serait une précipitation sous forme d'hydroxyde, le précurseur étant le chlorure de palladium :



Les deux adsorptions peuvent être exaltées séparément :

- La première en travaillant avec un rapport Cl/Pd le plus grand possible de façon à transformer tout le palladium sous forme de PdCl_4^{--} et tous les AlOH sous forme de AlCl .

- La seconde en supprimant toutes traces d'acide chlorhydrique ou de chlorure de sodium.

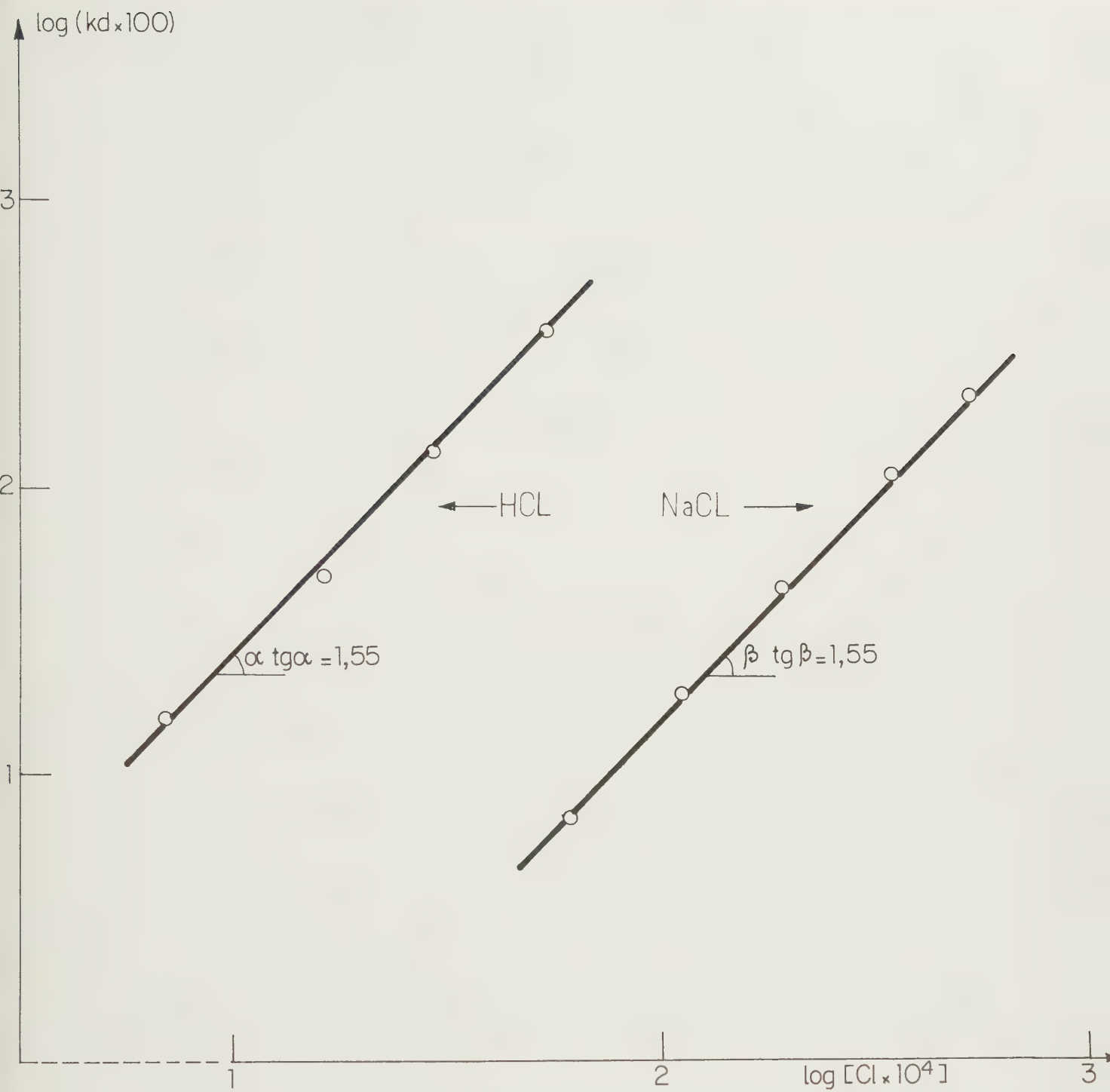
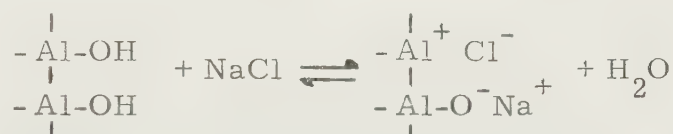


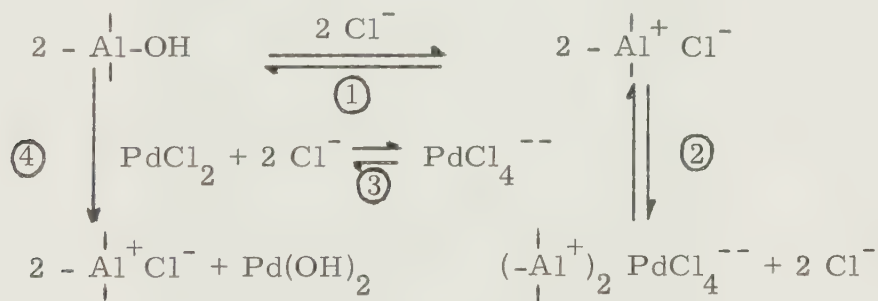
Fig. 7. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN Cl^- SUR L' ADSORPTION DU PALLADIUM
Cas des fortes concentrations en Pd

Cependant, pour avoir des coefficients de partage quantitativement égaux, il faut des concentrations en Cl^- plus importantes dans le cas du chlorure de sodium que dans celui de l'acide chlorhydrique. En effet, suivant que l'on travaille à forte ou faible concentration en palladium, les figures 6 et 7 montrent qu'il faut respectivement 13 à 28 fois plus environ d'ion Cl^- dans le cas du chlorure de sodium. A concentrations en Cl^- égales la fraction de palladium adsorbée irréversiblement est bien plus importante en présence de chlorure de sodium.

Alors que l'interaction alumine-acide chlorhydrique fait intervenir une réaction acide-base fortement déplacée vers la droite : $\text{Al-OH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Al}^+ \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, dans le cas du chlorure de sodium, il nous faut admettre que la formation de $\text{Al}^+ \text{Cl}^-$ est plus difficile. Elle exige de fortes concentrations en ions chlorure pour éliminer les groupements OH de l'alumine et par conséquent l'adsorption irréversible du palladium. Les solutions de chlorure de sodium au contact de l'alumine ne subissent pas de variation de pH, ce qui semble indiquer que la formation de $\text{Al}^+ \text{Cl}^-$ se fasse selon la réaction :



En résumé, le schéma réactionnel présenté ci-dessous permet de rendre compte des différents phénomènes observés.



- L'équilibre $\textcircled{1}$ est fortement influencé par la nature de la solution contenant les ions chlorures, l'équilibre étant plus facilement déplacé vers la droite en utilisant l'acide chlorhydrique plutôt que le chlorure de sodium.

- Les réactions $\textcircled{2}$ et $\textcircled{4}$ conduisent respectivement à un échange anionique, c'est-à-dire une adsorption réversible et à une précipitation pratiquement irréversible.

La position du dépôt de palladium, à l'intérieur du grain du support est fonction de la nature, réversible ou non, de l'adsorption. Dans le premier cas, la notion d'équilibre impose une répartition homogène si, bien sûr, le support présente des propriétés chimiques homogènes à l'intérieur du grain. Dans le second cas, l'expérience montre que le dépôt se fait préférentiellement sur la couche externe du grain, ce qui indique que la vitesse de transformation en hydroxyde de palladium est supérieure à la vitesse de migration du chlorure dans les pores du support (figure 8).

Après adsorption du palladium, le lavage à l'eau distillée ne provoque pas de désorption du palladium, qu'il soit adsorbé irréversiblement ou non. L'eau n'intervient pas directement sur les réactions envisagées. Ce lavage permet d'éliminer la fraction de palladium ainsi que les ions chlorures restés en solution.

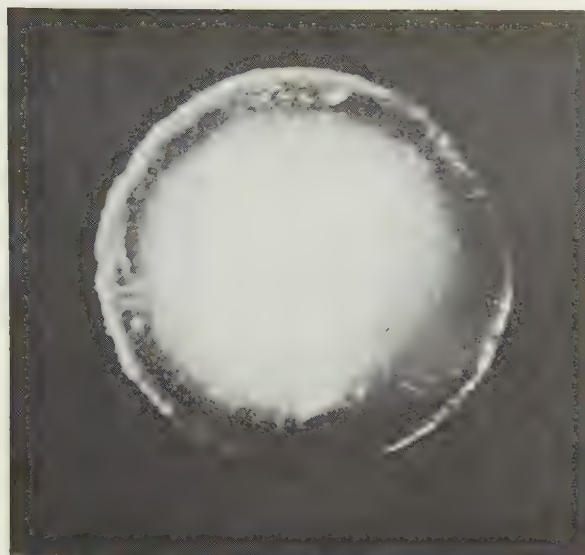
L'étape de séchage se réduit à une simple élimination de l'eau contenue dans les pores sans modification du dépôt de palladium.

B. 23. Cas de l'alumine en présence de solutions acides de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

Lorsqu'on immerge le support d'alumine dans un excès de solution acide de nitrate de palladium par rapport au volume de rétention, la concentration en sel métallique reste tout d'abord constante au cours du temps. Parallèlement, l'acidité de la solution diminue progressivement. Quand le pH de la solution atteint des valeurs supérieures à 3, il y a apparition d'un précipité brun aussi bien sur les grains du support que dans la solution, provoquant la disparition totale du palladium dans l'excès de solution.

L'apparition du précipité est d'autant plus rapide que l'acidité initiale de la solution est faible.

L'acide nitrique de la solution réagit avec l'alumine au cours du temps, ce qui provoque l'augmentation du pH. Le nitrate de palladium qui n'est stable qu'en solution acide se décompose en hydroxyde de palladium qui précipite irréversiblement pour des pH supérieurs à 3. L'interaction alumine-acide nitrique n'est pas limitée à la surface du support, car la consommation d'acide augmente constamment avec l'acidité de la solution. Ainsi, il y a destruction partielle du support d'alumine surtout lorsque les acidités initiales des solutions sont grandes, avec formation de nitrate d'aluminium.



Absence d'HCl

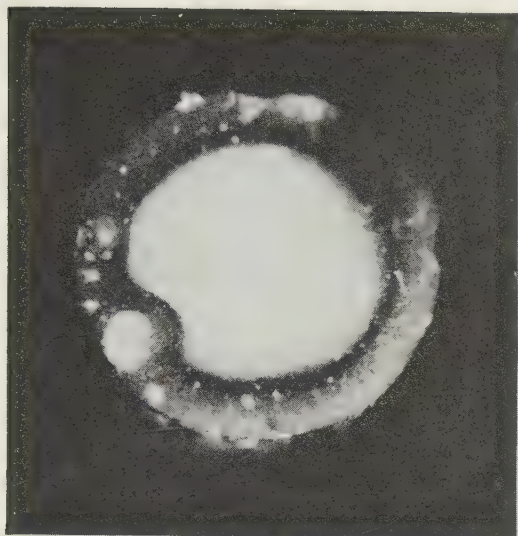


Présence d'HCl

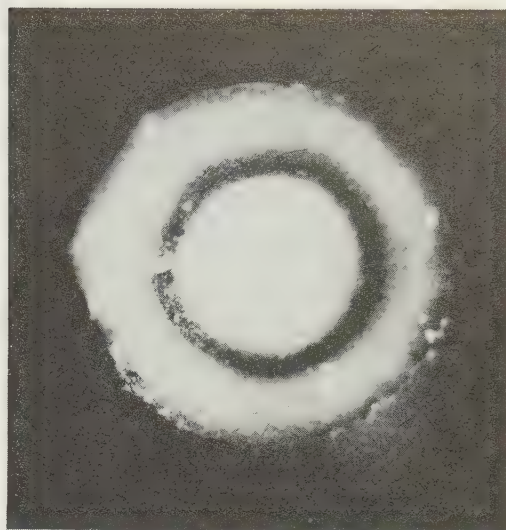
Figure 8

Position du dépôt de palladium à l'intérieur du grain de catalyseur (0,36 % Pd/Alumine) en l'absence et en présence d'HCl dans la solution d'imprégnation. Grossissement 30.





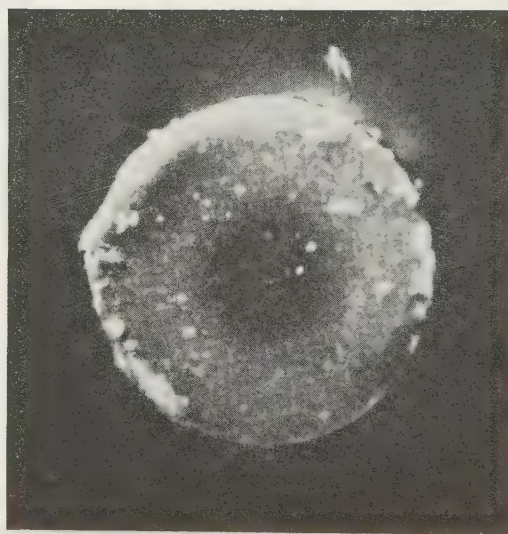
$N = 0,7$



$N = 3$



$N = 5$



$N = 9$

Figure 9

Influence de la normalité (N) de la solution d'imprégnation sur la position du dépôt de palladium à l'intérieur du grain de catalyseur. Grossissement 30.



Compte tenu de ces phénomènes, il est nécessaire, lors de l'imprégnation, d'utiliser un volume de solution égal au volume de rétention du support afin d'éviter la perte de palladium.

Dans ces conditions, la position du dépôt du palladium à l'intérieur du grain du support est fonction de l'acidité initiale de la solution, tous les autres paramètres étant maintenus constants. La figure 9 montre qu'il s'effectue sous la forme de couronnes qui se déplacent de la périphérie vers le centre du grain au fur et à mesure que l'acidité augmente.

L'explication de ces phénomènes suppose deux hypothèses simultanées :

- La vitesse de la réaction acide nitrique-alumine est supérieure à la vitesse de pénétration de l'acide.
- La vitesse de précipitation du nitrate de palladium sous forme d'hydroxyde de palladium est supérieure, elle aussi, à la vitesse de pénétration.

Dans ces conditions, l'acide nitrique pénètre à l'intérieur du grain en même temps qu'il réagit avec l'alumine. Sa progression est limitée car il est rapidement consommé en totalité. La pénétration du nitrate de palladium, qui se fait simultanément s'effectue jusqu'à la zone de pH de précipitation. Du fait du caractère irréversible de la précipitation, il y a accumulation de l'hydroxyde de palladium dans cette zone, ce qui explique la formation de couronnes de dépôt.

Quand l'acidité initiale augmente, la pénétration de l'acide nitrique est plus importante. Il en est de même pour le nitrate de palladium et la zone préférentielle de dépôt sous forme d'hydroxyde de palladium se déplace vers le centre du grain. A la limite, il est possible, en utilisant de très fortes acidités initiales, de laisser le temps au nitrate de palladium de pénétrer uniformément à l'intérieur du grain avant de précipiter en hydroxyde. Dans ce cas, le dépôt paraîtra homogène.

CONCLUSION DE L'ETUDE DE L'IMPREGNATION

L'étude de l'imprégnation des supports à l'aide de différents sels de palladium a mis en évidence deux catégories de phénomènes :

- La première est le cas d'absence d'interaction support-solution conduisant au simple dépôt des sels métalliques par cristallisation.

- La seconde est l'utilisation des propriétés chimiques des supports. La silice, se comportant uniquement comme un acide permet l'obtention d'échange cationique. L'alumine, par ses propriétés basiques donne lieu à des échanges anioniques où à des précipitations, et par ses propriétés acides, à des échanges cationiques. Le tableau 10 résume les différents cas traités.

Bien que limitée au palladium, il semble que cette étude de l'imprégnation puisse être étendue à d'autres métaux. Au contact de solutions ammoniacales de cuivre, nickel, cobalt, chrome, platine ..., la silice adsorbe les solutés. On peut invoquer l'existence d'échanges cationiques puisque l'addition de chlorure d'ammonium, par exemple, inhibe l'adsorption. De même, il est fort probable que l'adsorption du platine observée, lors de l'imprégnation des supports d'alumine avec des solutions de l'acide hexachloroplatinique soit due à un échange anionique comparable à celui que nous avons invoqué pour le palladium.

II.12. Obtention du palladium métallique et caractérisation du dépôt

A. Mise en œuvre de l'expérimentation

L'imprégnation des supports conduit au dépôt de palladium II à leurs surfaces. L'obtention de palladium O nécessite des étapes de réduction dont la diversité peut être grande. Dans un premier paragraphe nous exposerons les différents traitements de réduction que nous avons sélectionnés, puis dans un second, les méthodes de caractérisation du dépôt métallique.

A.1. Traitements d'obtention de palladium métallique

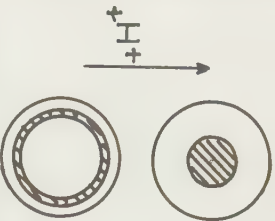
Pour la clarté de la rédaction, nous les avons classés en deux groupes:

A.11. Méthodes faisant appel à des traitements à haute température

Elles consistent en une étape de décomposition des produits à la surface des supports. Ce traitement a été systématiquement effectué dans un courant d'air pendant 1 heure à des températures suffisamment élevées pour obtenir la décomposition.

Dans le cas du nitrate et chlorure de palladium déposés sur silice, la calcination, respectivement à 400 et 550° C conduit à la formation d'oxyde de palladium.

TABLEAU 10

	NATURE DU SUPPORT	NATURE DU SOLUTÉ	NATURE DU DEPOT	CARACTERE DU DEPOT	POSITION DU DEPOT DANS LE GRAIN
ABSENCE D'INTERACTION	SILICE	PdCl_2 PdCl_4^{--} $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	] PdCl_2 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$		
EXISTENCE D'INTERACTION	SILICE ET ALUMINE	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$	REVERSIBLE	
	ALUMINE	PdCl_2 PdCl_4^{--}	$\text{Pd}(\text{OH})_2$ PdCl_4^{--}	IRREVERSIBLE REVERSIBLE	
		$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pd}(\text{OH})_2$	IRREVERSIBLE	



Dans le cas du palladium déposé par échange cationique sur silice et alumine, nous avons adopté des températures variables de 300 à 800° C, ce qui nous a permis d'étudier l'influence de la température de calcination sur l'état de dispersion du métal. Le produit obtenu est moins bien défini que dans le cas précédent, bien que ce soit vraisemblablement de l'oxyde de palladium.

Il est ensuite facile d'accéder au palladium métallique par réduction à l'hydrogène pur que nous avons systématiquement effectué à 150° C pendant une heure.

A. 12. Méthodes de réduction à basse température

Du fait que les traitements thermiques peuvent provoquer un frittage et conduire, par conséquent, à de mauvaises dispersions, nous avons cherché à les éliminer. Parmi les nombreuses possibilités, nous avons adopté les suivantes :

- La réduction à l'hydrogène qui permet d'accéder, parfois directement, sans calcination, au palladium métallique ;

- L'emploi d'agents chimiques tels que l'hydrazine en solution basique (5 % en poids dans NH_4OH 1N). Dans ce cas, le volume de solution utilisé est supérieur au volume de rétention du support. Un lavage à l'eau distillée complète le traitement ;

- Nous avons, en plus, utilisé la combinaison de ces deux possibilités : réduction à l'hydrogène pur à 150° C suivie d'un traitement à l'hydrazine ; nous expliquerons pourquoi.

A. 2. Méthodes de caractérisation du dépôt métallique

A. 21. Caractérisations physico-chimiques

a) Méthode d'adsorption de CO

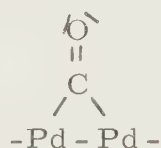
Elle constitue une méthode de choix pour la détermination de la surface du métal en raison de son efficacité et de sa simplicité d'emploi. Elle est basée sur l'adsorption sélective de l'oxyde de carbone sur le palladium permettant ainsi de caractériser l'état de dispersion du métal à la surface du support.

Nous avons utilisé la méthode volumétrique dynamique décrite par Brooks (22) dont le principe est le suivant : un échantillon de catalyseur, de masse connue, est placé dans un courant d'hélium ; on envoie, d'une

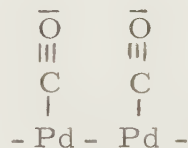
façon discontinue, des volumes connus de CO jusqu'à saturation du catalyseur. La dispersion du métal à la surface du support est ainsi caractérisée par un volume de CO adsorbé irréversiblement, que l'on ramène à une masse unitaire (1 g) de catalyseur.

L'appareillage (fig. 10), comporte un sas d'injection, placé avant le tube contenant le catalyseur, et un catharomètre à conductibilité thermique relié à un enregistreur permettant de détecter CO après passage sur le catalyseur. Le volume adsorbé irréversiblement est obtenu par différence entre les quantités sortante et introduite, mesurées par la surface des pics enregistrés.

La précision de la détermination de la surface du métal comporte une certaine incertitude du fait que le degré de recouvrement du métal par CO, même dans des conditions de mesures bien précises, n'est pas une constante absolue. En effet, la chimisorption de CO peut se faire selon une structure en pont (a) et une structure linéaire (b).



(a)



(b)

Le rapport de ces deux sortes de chimisorption $\frac{(a)}{(b)}$ varie selon la nature du support : des études spectroscopiques I. R. ont montré par exemple qu'avec le Pt sur SiO_2 , le rapport $\frac{(a)}{(b)}$ était égal à 15/85 (23), alors qu'avec du platine finement divisé sur alumine $\frac{(a)}{(b)} = \frac{50}{50}$ (24).

Par ailleurs, le degré de dispersion du métal influence le rapport $\frac{(a)}{(b)}$: sur du platine finement divisé, les deux sortes de chimisorption sont dans la proportion $\frac{50}{50}$; si la dimension des particules augmente, ce rapport se déplace jusqu'à ce que finalement, la chimisorption de CO se fasse exclusivement selon une structure linéaire (24). Très probablement, ces phénomènes interviennent dans le cas du palladium.

C'est pourquoi, dans le but d'éviter l'introduction d'une erreur lors du calcul de la surface métallique, nous avons préféré présenter, dans la mesure du possible, les résultats en volume de CO adsorbé par gramme de catalyseur.

A ENREGISTREUR
 B DEBITMETRE
 C REACTEUR
 D CATALYSEUR
 E SAS D INJECTION
 F CATHAROMETRE

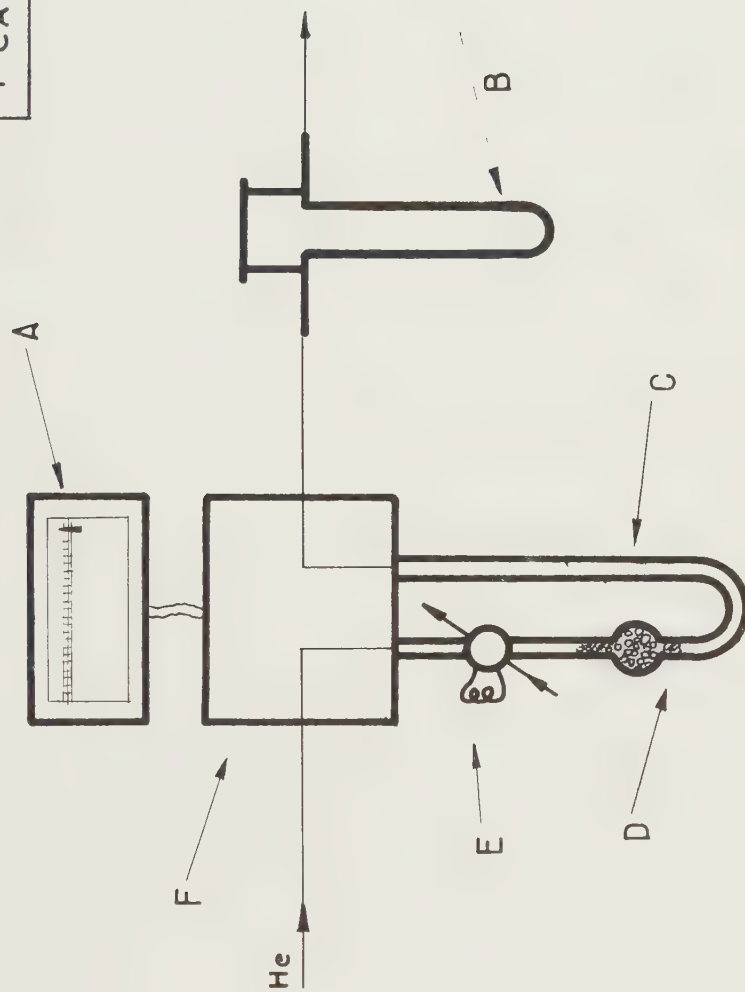


FIGURE 10
 ADSORPTION DE CO : APPAREILLAGE



b) Utilisation des rayons X

Avec les rayons X, il est possible de déterminer la grosseur moyenne des cristallites de métal à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction et de là, à l'aide de certaines hypothèses sur leur forme géométrique, on calcule la surface libre du métal. La plupart du temps, on admet que les cristallites de métal sont cubiques, qu'ils ne se touchent pas et qu'ils s'attachent au support par une face du cube. L'inconvénient de la méthode aux rayons X ne réside pas seulement dans la précarité de telles hypothèses, mais surtout dans le fait que les cristallites de métal, dont le diamètre est inférieur à 40 Å environ, ne peuvent plus être pris en considération. Si un catalyseur renferme de tels cristallites, qui justement en raison de leurs faibles dimensions, peuvent produire une augmentation considérable de la surface du métal, la surface vraie n'est plus déterminable par rayons X. Une autre incertitude de cette méthode réside dans le fait suivant : les particules, dont on cherche à déterminer la surface, peuvent être formées de nombreux cristallites au lieu d'être des monocristaux. En conséquence, la raie de diffraction aura une largeur à mi-hauteur supérieure à celle que fourniraient des particules monocristallines. La surface, calculée dans ce cas, est donc supérieure à la surface réelle.

Les mesures ont été effectuées sur un appareil Philips PW 1010. La source de rayons X est constituée d'une anticathode de cuivre (raie K_{α} $\lambda = 1,54178$ Å).

L'ordre de grandeur des dimensions des cristallites est donné par la formule de Scherrer,

$$d = \frac{k \lambda}{b \cos \theta}$$

où b représente la largeur angulaire de la raie à une intensité moitié du maximum et θ l'angle de Bragg correspondant. En pratique, on tient compte du fait qu'un échantillon contenant des cristallites de dimension supérieure à 1 000 Å donne des raies de diffraction dont la largeur angulaire à mi-hauteur (b_0) a une valeur limite. La formule de Scherrer devient alors :

$$d = \frac{k \lambda}{(b - b_0) \cos \theta}$$

c) Microscopie électronique

Avec cette méthode, la grosseur des particules métalliques est déterminée à partir des photographies. Même si la technique de préparation de

l'échantillon peut présenter quelques difficultés ainsi que l'interprétation des photographies au niveau de la localisation des cristallites de métal, le microscope électronique présente le gros avantage de donner une image de la réalité, en ce sens qu'il est possible de connaître la répartition de la taille des cristallites sur un même échantillon.

L'étude microscopique des catalyseurs a été faite à l'aide d'un appareil Siemens Elmiskop 1, avec lequel la Société Pechiney-St-Gobain a eu l'amabilité de réaliser les examens. Les photos ont été prises à des grossissements de 80 000 avec une tension d'accélération des électrons de 80 kV.

La technique de préparation des échantillons est la suivante : une petite quantité de catalyseur est broyée au mortier d'agate. La poudre fine est mise en suspension dans de l'éthylène-glycol. Une goutte de cette suspension est placée sur une membrane support constituée par un voile de carbone, obtenu par évaporation sous vide d'électrodes de graphite chauffées. Après séchage dans un courant d'air chaud, le support et l'échantillon sont prêts à l'observation par transmission. Cette technique de préparation présente l'avantage d'être simple et permet de supposer que l'échantillon ne subit aucune transformation avant son introduction dans l'appareil.

d) Comparaison entre les différentes méthodes

Alors que le microscope électronique et les rayons X permettent de déterminer directement la dimension des cristallites, la méthode d'adsorption de CO ne fait intervenir que les atomes de métal à la surface de ces cristallites. Pour accéder, à l'aide de cette méthode, à la dimension des particules métalliques, il est nécessaire de connaître la relation existant entre la fraction d'atomes de métal à la surface d'un cristallite en fonction de sa dimension. Connaissant la stœchiométrie de la réaction d'adsorption de CO sur le palladium, il est alors facile de relier le volume de CO à la dimension des cristallites.

Le calcul permettant d'établir cette relation, dans le cas du palladium, est basé sur les hypothèses suivantes :

- Sur un même échantillon, les cristallites sont assimilés à des cubes parfaits, dont l'une des faces est au contact du support. Leurs tailles sont supposées égales sur un même échantillon ;
- Le réseau cristallographique du palladium est un réseau cubique à faces centrées. L'arête de la maille élémentaire est prise égale à 3,87 Å (25).

Si n représente le nombre de mailles élémentaires dans le cube, le nombre d'atomes total mis en jeu est : $4 n^3 + 6 n^2 + 3 n + 1$.

Le nombre d'atomes total en surface est : $2 (6 n^2 + 1)$. Comme l'on suppose qu'une face du cube est au contact du support, le nombre d'atomes de surface restant, en supprimant tous les atomes au contact du support est : $10 n^2 - 2 n + 1$. Si on ne supprime pas les atomes du pourtour du bas du cube, le nombre d'atomes disponibles est : $10 n^2 + 2 n + 1$. Pour $n \geq 5$, on peut, sans introduire d'erreurs importantes, simplifier les formules présentées ci-dessus :

- Le nombre d'atomes total sera pris égal à $N_V = 4 n^3 + 6 n^2$.
- Le nombre d'atomes en surface sera pris égal à $N_S = 10 n^2 - 2 n$.

Tableau 10

INFLUENCE DE LA DIMENSION DES CRISTALLITES
SUR LE VOLUME D'ADSORPTION DE CO

n	Dimension des cristallites en Å	$\frac{N_S}{N_V}$	$V_{CO} = 4,5 \times \frac{N_S}{N_V}$ en cm ³ /g de catalyseur
5	19,4	0,369	1,66
7	27	0,286	1,29
10	38,7	0,213	0,96
20	77,4	0,115	0,517
30	116,1	0,0788	0,355
40	154,8	0,0599	0,269
50	193,5	0,0483	0,217

En adoptant une stœchiométrie 1 - 1 pour la réaction d'adsorption de CO sur le palladium, et en nous plaçant dans le cas d'un catalyseur à 2 % en poids de Pd, le volume théorique maximal de CO adsorbé par gramme de catalyseur, en supposant une couche monoatomique à la surface du support, est donné par la relation :

$$V_{CO} = \frac{2}{100} \times \frac{1}{M_{Pd}} \times 24\,000 = 4,5 \text{ cm}^3 \text{ de CO/g}$$

en cm³/g de catalyseur $M_{Pd} = 106,4$.

Le tableau 10 présente la variation du volume de CO en fonction de la dimension des cristallites. La figure 11 permet d'extrapoler les résultats du tableau 10. La courbe permet de déduire la dimension des cristallites à partir du volume de CO et réciproquement.

A. 22. Caractérisation chimique : "Palladium soluble"

A la suite de travaux concernant la réaction de déhydrocyclisation du n heptane sur catalyseur à base de platine sur alumine, Mc Henry et ses collaborateurs (26) ont montré que le catalyseur contenait une forme de platine que l'on pouvait extraire à l'aide d'acide fluorhydrique dilué ou d'acétyl-acétone. D'autres solvants "doux" tels que les solutions d' H_2SO_4 (27) ou de chlorure stanneux dans l'alcool (28 - 29) ont été utilisées. La constante de vitesse de la réaction de déhydrocyclisation du n heptane augmente avec la fraction de palladium soluble (26), ce qui permet, a priori, d'attribuer l'activité catalytique à la forme soluble de palladium.

Les catalyseurs sont généralement préparés par imprégnation du support d'alumine à l'aide de solutions d'acide chloroplatinique, puis réduit dans un courant d'hydrogène. De nombreux paramètres permettent de faire varier la "fraction soluble" de platine :

- Une élévation de la température de réduction a pour effet de la diminuer (28 - 29) ;

- Un second traitement dans l'air régénère le catalyseur (27 - 29), montrant que la formation et décomposition de la partie soluble qui est instable dans l'hydrogène, est un phénomène réversible. Parallèlement, les mesures de chimisorption de CO (27) mettent en évidence un accroissement de la dispersion du platine au cours des traitements de régénération.

- Enfin, il semble que la présence de chlore facilite la formation du complexe (26 - 29).

A l'heure actuelle, la nature de la forme soluble de palladium n'est pas connue avec certitude. Cependant, Mc Henry (26) a montré que ce n'était vraisemblablement, ni du platine métallique, ni de l'oxyde de platine, et il a émis l'hypothèse d'une combinaison $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$ -chlore. Les autres travaux confirment l'existence d'une forme ionique du métal.

En conclusion, la méthode d'extraction du platine à l'aide de solvants "doux" permet de caractériser l'état métallique du platine, et comme le laisse prévoir certains travaux (27 - 28), il semble qu'il existe une corrélation entre la dispersion et cet état métallique du platine déposé.

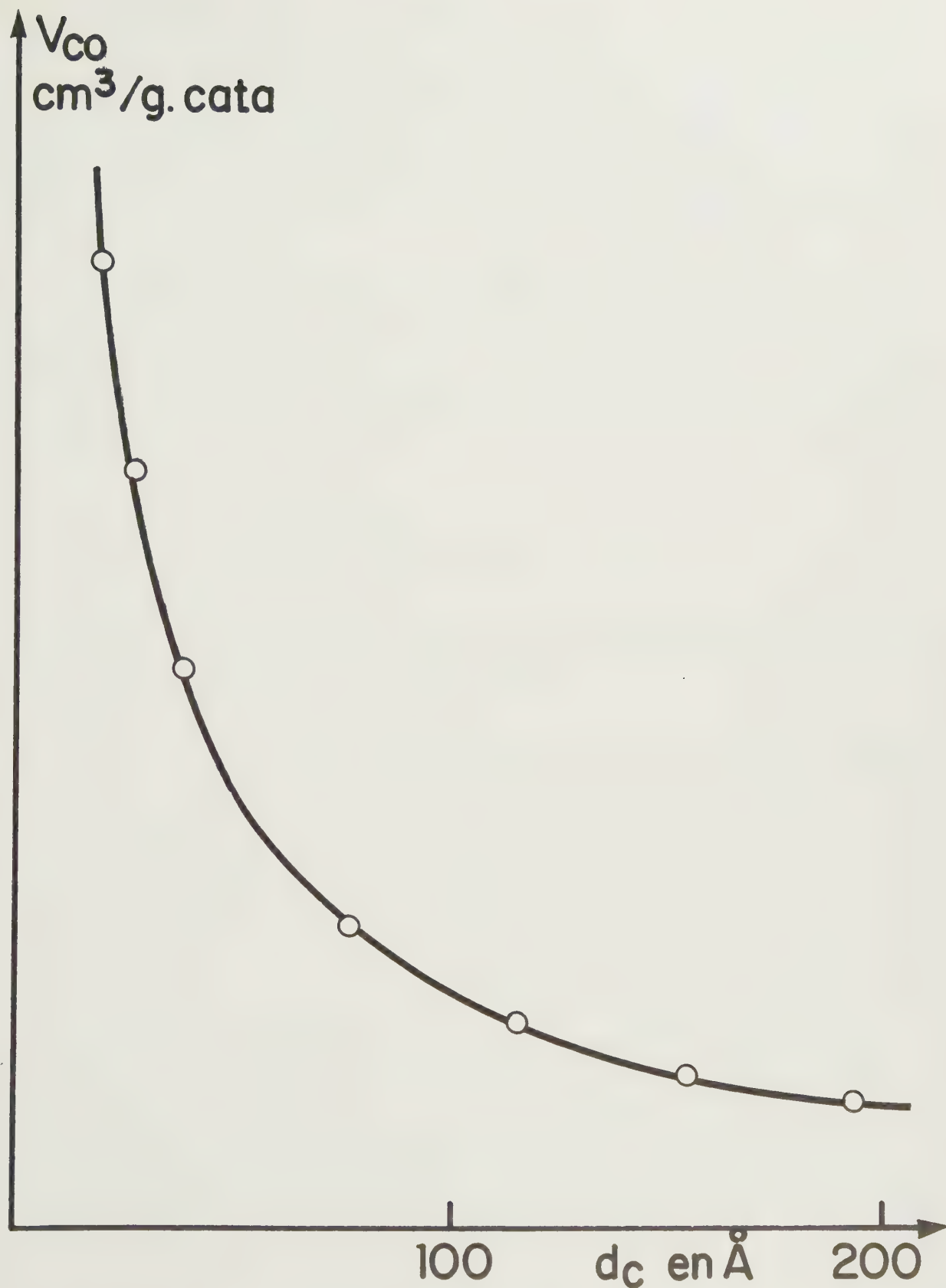


Fig.11. Correspondance entre le volume d'adsorption de CO et la dimension des cristallites de palladium.

Par analogie, nous avons effectué des essais de solubilité du palladium sur un certain nombre de catalyseurs selon le mode opératoire suivant :

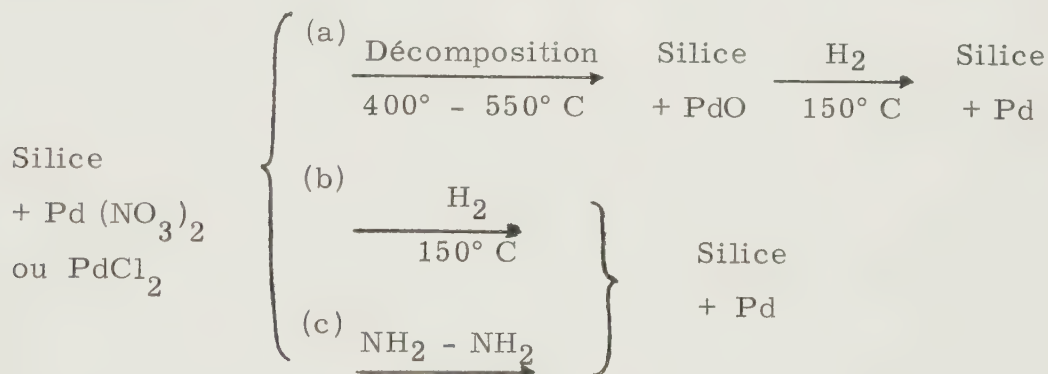
Les échantillons (100 à 800 mg) sont immergés dans 30 cc de solution de chlorure stanneux (5 % en poids), dans l'alcool chauffée à reflux pendant 1 heure. La solution est ensuite décantée et le résidu lavé à l'alcool. Elle est placée dans un flacon, jaugée de 50 cc, dans lequel on a introduit 2cc d'HCl concentré. Le volume est complété à 50 cc par une quantité appropriée d'alcool.

Les dosages de palladium sont effectués par absorption atomique sur un appareil Perkin Elmer type 303, en se plaçant sur la longueur d'onde $\lambda = 2476 \text{ \AA}$ émise par une lampe au palladium. La flamme est obtenue par injection d'un mélange air-acétylène. Un étalonnage préalable a permis de vérifier que la réponse de l'appareil était indépendante de la nature chimique sous laquelle était introduite le palladium et que le chlorure d'étain n'interférait pas.

B. Résultats expérimentaux et discussion

B. 1. Absence d'interaction support-solution

C'est le cas des catalyseurs à base de silice, préparés à partir du nitrate et chlorure de palladium. Les différentes étapes de réductions adoptées sont rassemblées dans le schéma suivant :



Selon le mode opératoire (a) et en utilisant le nitrate de palladium ($T_c = 400^\circ \text{ C}$), les volumes d'adsorption de CO augmentent avec la teneur en palladium (tableau 11). Les valeurs sont cependant très faibles. Elles ne représentent qu'environ 2,5 à 4 % de la valeur théorique que l'on pourrait obtenir dans le cas d'une couche monoatomique de palladium, en admettant une stœchiométrie 1 - 1 pour la réaction d'adsorption de CO sur Pd. L'état de dispersion du palladium ne varie pratiquement pas en fonction de la teneur en métal (colonne 3 du tableau).

Tableau 11

INFLUENCE DE LA TENEUR EN PALLADIUM
SUR LES VOLUMES D'ADSORPTION DE CO

% Pd	V_{CO} en $cm^3 /$ g de catalyseur	$\frac{V_{CO}}{\% Pd}$	V_{CO} théoriques pour dispersion infinie
0,5	0,03	0,06	1,11
1,125	0,07	0,062	2,5
2	0,17	0,085	4,5

Si l'on supprime l'étape de décomposition à haute température, c'est-à-dire en utilisant les modes opératoires (b) et (c), les volumes d'adsorption de CO sont comparables.

Quelle que soit la méthode de réduction, la dispersion du métal est faible, ce qui amène à penser que l'étape responsable de ce fait se situe au niveau de l'imprégnation. La précipitation du nitrate et chlorure de palladium au cours de l'évaporation conduit à de grosses particules, quelles que soient les pressions (20 - 760 mm de Hg) et températures (40 - 120° C).

Pour des teneurs de 2 % en Pd, la raie principale du palladium est facilement mise en évidence dans le spectre de rayons X des catalyseurs, ce qui confirme l'obtention de gros cristallites de métal.

Le microscope électronique (fig. 12) permet d'attribuer à ces cristallites une dimension moyenne, de l'ordre de 160 Å, comparable au diamètre des pores du catalyseur. Par ailleurs, la photographie montre que les particules métalliques sont rassemblées en amas. Le dépôt du nitrate de palladium, qui est responsable de la faible dispersion, semble donc s'effectuer en des zones préférentielles.

B. 2. Existence d'interaction support-solution

B. 21. Cas de l'adsorption de $Pd(NH_3)_m^{++}$ sur silice et alumine

La silice se prête plus aisément à l'expérimentation que l'alumine, car il est possible de déposer des quantités de palladium plus importantes



0,1 μ

Figure 12

Examen au microscope électronique. Grossissement 200 000.

Catalyseur : 2 % de palladium sur silice.

Dépôt du palladium à l'aide d'une solution de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$



par échange cationique. C'est pourquoi, sauf indication contraire, la description des résultats concerne essentiellement le cas de la silice. Nous avons adopté deux modes d'accès au palladium métallique :

- Le premier consiste en un traitement de calcination à des températures variables de 300 à 800° C, suivi d'une réduction par l'hydrogène à 150° C ;
- Le second est une réduction directe par l'hydrazine en solution ammoniacale à température ambiante.

*Le tableau 12 présente l'état de dispersion du palladium caractérisé par adsorption de CO (colonne 4). Il en découle les observations suivantes :

- Influence du traitement de réduction :

La réduction à l'hydrazine, sans calcination préalable, provoque l'apparition de faibles dispersions aussi bien sur silice qu'alumine. Il y a agglomération des atomes de palladium au cours du traitement qui semble donc très violent.

- Influence de la teneur en palladium

Lorsque l'on fait subir le même traitement de calcination (par exemple $T = 350^{\circ}\text{C}$) à des échantillons dont la teneur en palladium varie, le volume d'adsorption de CO croît sensiblement linéairement (fig. 13) en fonction de la teneur en métal. Rapporté à la masse de palladium, il est constant. Les catalyseurs présentent des dispersions de métal équivalentes pour des pourcentages variables de palladium.

- Influence de la température de calcination

La figure 14 et le tableau 12 présentent l'état de dispersion du palladium en fonction de la température de calcination pour différents teneurs en métal (0,5 - 2 et 4 %). Les courbes sont sensiblement homothétiques. On observe une très nette diminution de la dispersion quand la température du traitement augmente. Par ailleurs, si le catalyseur initialement décomposé à 350° C est recalciné à 500° C avant réduction, la dispersion retombe au niveau de celle obtenue par une calcination directe à 500° C. Le frittage est donc responsable de la diminution de la dispersion. De plus, même à 300° C, les volumes d'adsorption de CO sont nettement plus faibles que les volumes théoriques dans le cas d'une dispersion infinie (4,5 cc de CO/g pour 2 % de Pd). Le frittage s'est déjà produit.

Nous avons vérifié que, durant le traitement à 300° ou à 800° C, le support ne subissait aucune transformation structurale, d'une part par la détermination de la répartition poreuse, d'autre part, par l'analyse thermique différentielle.

Tableau 12

EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION

Nature du support	% Pd	T° C calcination	V _{CO} en cm ³ /g	V _{CO} théorique dispersion infinie	% Pd soluble
Silice	0,5	300	0,25	1,125	54
		350	0,22		40
		400	0,17		26
		500	0,115-0,125		6,5
		600	0,105		2
		700	0,08		ε
	2	300	1,3	4,5	47,5
		350	1,15		42
		400	1		35
		500	0,55		13,5
		600	0,45-0,40		3
		700	0,31		ε
		800	0,25		ε
	4	350	2,36	9	
		400	2		
		450	1,6		
		500	1,13		
		550	1,03		
		600	0,72		
		700	0,525		
		800	0,28		
Alumine	0,5	400	0,63	1,125	4
		700	0,54		4
Silice	2	NH ₂ -NH ₂	0,21	4,5	ε
Alumine	0,5	NH ₂ -HH ₂	0,04	1,125	ε

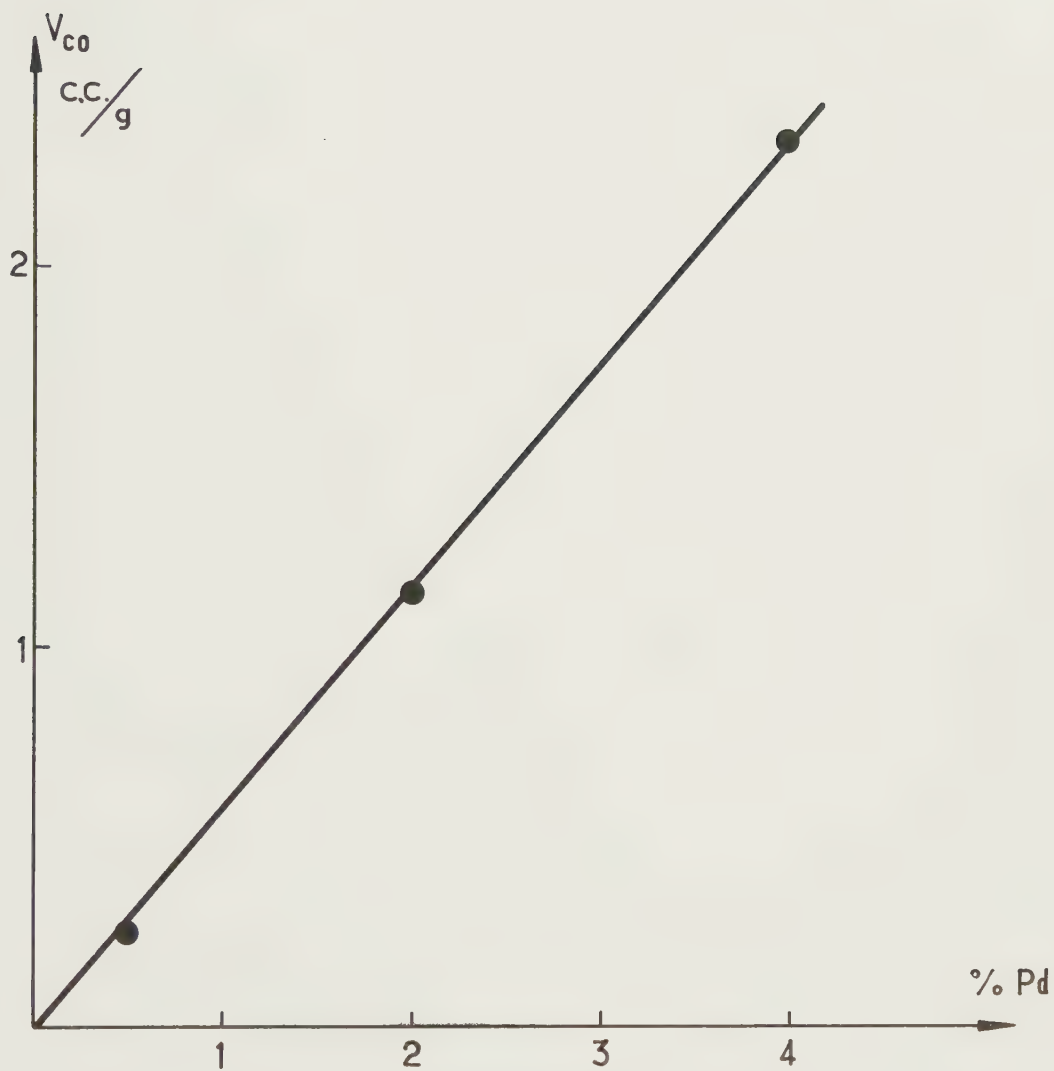
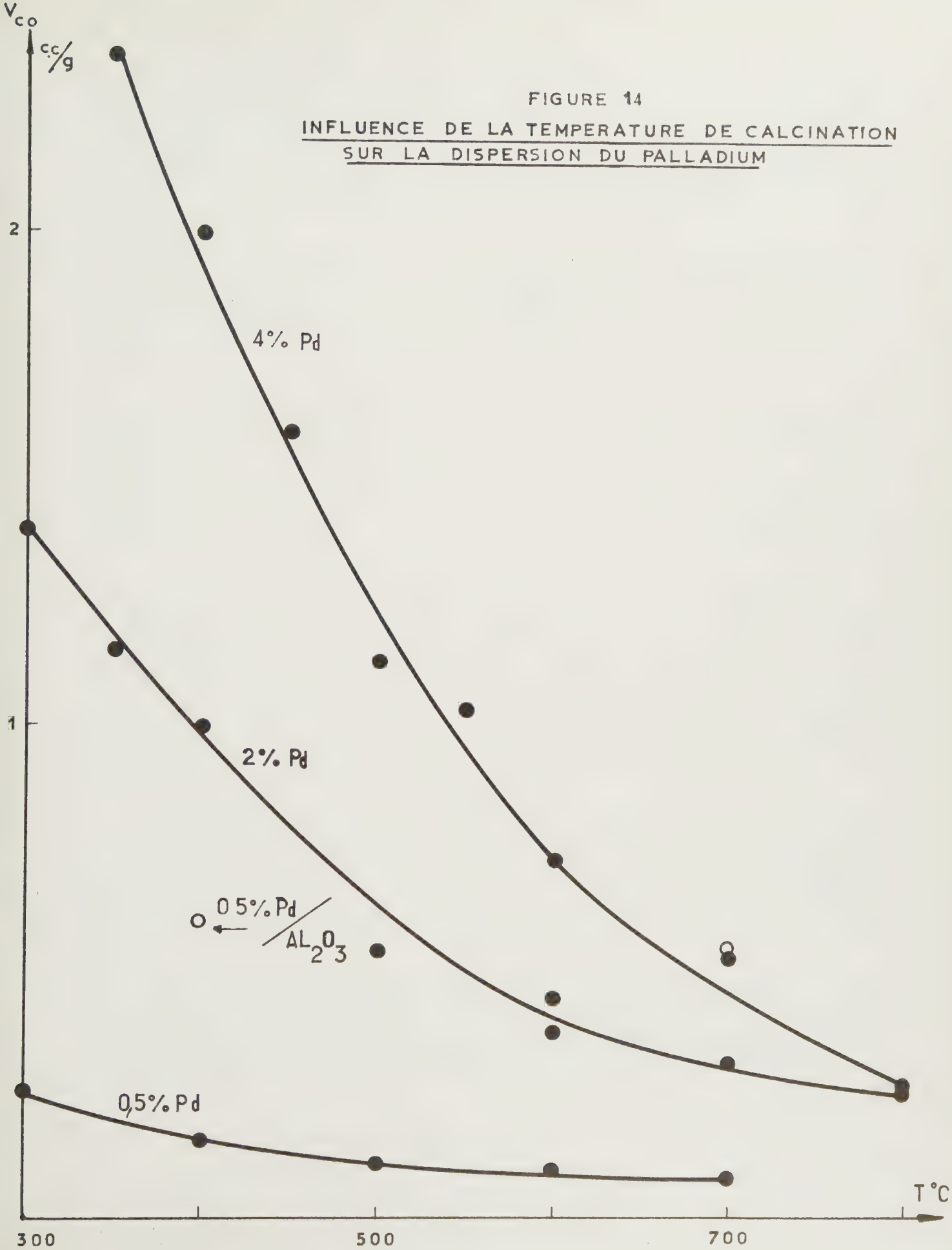


FIGURE 13

EFFET DE LA TENEUR EN PALLADIUM

FIGURE 14

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION
SUR LA DISPERSION DU PALLADIUM



Les résultats concernant l'alumine sont présentés sur la même figure. A teneur en métal identique, la dispersion du métal est supérieure à celle obtenue avec le support de silice. L'action de la température est beaucoup moins importante car le volume d'adsorption de CO subit une faible variation entre 400 et 700° C. Les caractéristiques texturales, et en particulier la surface des deux supports, alumine et silice, étant sensiblement les mêmes, on voit que le frittage est influencé par la nature du support.

* L'étude aux rayons X des catalyseurs montre que la raie principale du palladium n'apparaît que pour les échantillons ayant subi des traitements de calcination à des températures supérieures à 500° C. La largeur de la raie diminue quand la température croît, confirmant l'augmentation de la taille des cristallites (fig. 15 et 16).

* L'examen des catalyseurs au microscope électronique est présenté, en partie, dans les figures 17 et 18. Nous nous sommes limités aux catalyseurs dont la teneur en palladium est de 2 %. Les photographies mettent en évidence une augmentation de la taille des cristallites de métal lorsque la température de calcination croît. Sur un même échantillon, la grosseur de ces cristallites varie. Leur nombre étant suffisamment élevé, il est possible d'établir la répartition de leur taille et d'en déduire une valeur moyenne.

En plus, les particules de métal sont rassemblées en amas à la surface de la silice, ce qui semble montrer l'existence de zones préférentielles de dépôt du métal. Une interprétation de ce fait consiste à dire que lors de l'imprégnation du support, le cation $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$ ne peut se fixer que sur deux sites SiO^- qui présentent une distance convenable entre eux. La silice étant amorphe, il doit exister une certaine hétérogénéité dans l'acidité de sa surface. Le dépôt de palladium se fere préférentiellement dans les zones contenant la plus grande densité de sites acides, c'est-à-dire là où les considérations géométriques ont le plus de chances d'être satisfaites.

L'obtention de cristallites de palladium de dimensions variables avec la température de calcination, implique une certaine migration des atomes à la surface de la silice au cours du traitement. On conçoit aisément que le phénomène de frittage soit accentué par l'existence de zones préférentielles de dépôt qui permettent aux atomes de se trouver à des distances moins importantes que dans le cas d'une répartition homogène.

Afin de comparer les différentes méthodes physico-chimiques de caractérisation du dépôt métallique, nous avons rassemblé dans le tableau 13, les dimensions des cristallites et les volumes correspondants d'adsorption de CO, obtenus directement ou déduits de la courbe de la figure 11. La

stœchiométrie de la réaction d'adsorption de CO sur le palladium est supposée égale à 1 - 1. Pour la détermination des dimensions des cristallites par rayons X, l'échantillon calciné à 800° C a servi d'étalon. En dessous de 500° C, les raies de diffraction n'étant pas visibles, les rayons X ne permettent plus d'accéder aux dimensions des cristallites en dessous de 45 Å environ.

Tableau 13
COMPARAISON DES RESULTATS
DES DIFFERENTES METHODES PHYSICO-CHIMIQUES

T° C	dc M. E. en Å	d calculée ex. R. X. en Å	d calculée ex. CO en Å	CO calculé ex. M. E. en cm ³ /g	CO calculé ex. R. X. en cm ³ /g	CO expéri- mental cm ³ /g
300	20		27	1,55		1,3
350	25		31	1,45		1,15
400	30		37	1,2		1
500	50	55	72	0,8	0,73	0,55
600	60	70	97	0,68	0,58	0,42
700	70	75	125	0,58	0,53	0,31
800	140	<u>140</u>	158	0,30	<u>0,30</u>	0,25

En conclusion, malgré quelques différences notables entre certains résultats, il n'en reste pas moins vrai que les trois méthodes de caractérisation permettent d'affirmer que la dimension des cristallites évolue dans un très large domaine que l'on peut évaluer de 20 à 150 Å pour des températures de calcination comprises entre 300 et 800° C.

* Les résultats concernant la caractérisation chimique des catalyseurs par la méthode d'extraction du palladium à l'aide d'une solution de chlorure stanneux dans l'alcool sont rassemblés dans le tableau 12. On constate immédiatement que dans le cas du support d'alumine, malgré une bonne dispersion du métal, la fraction soluble est très faible et pratiquement indépendante de la température de calcination. Par contre, dans le cas de la silice, cette fraction soluble diminue quand la température du traitement augmente. Il est ainsi possible de relier la "solubilité" du palladium avec le volume d'adsorption de CO. On obtient une relation sensiblement linéaire (fig. 19 et 20).

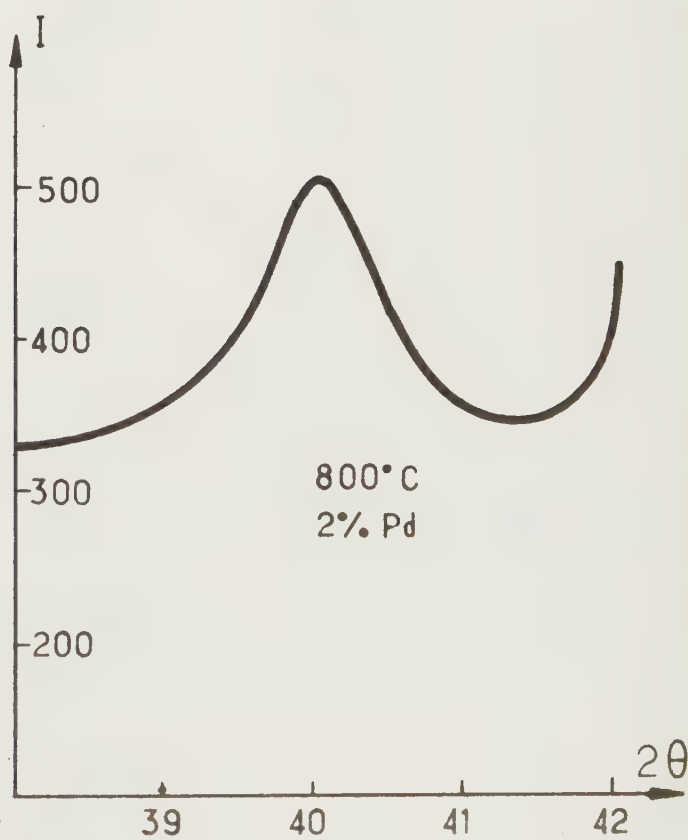
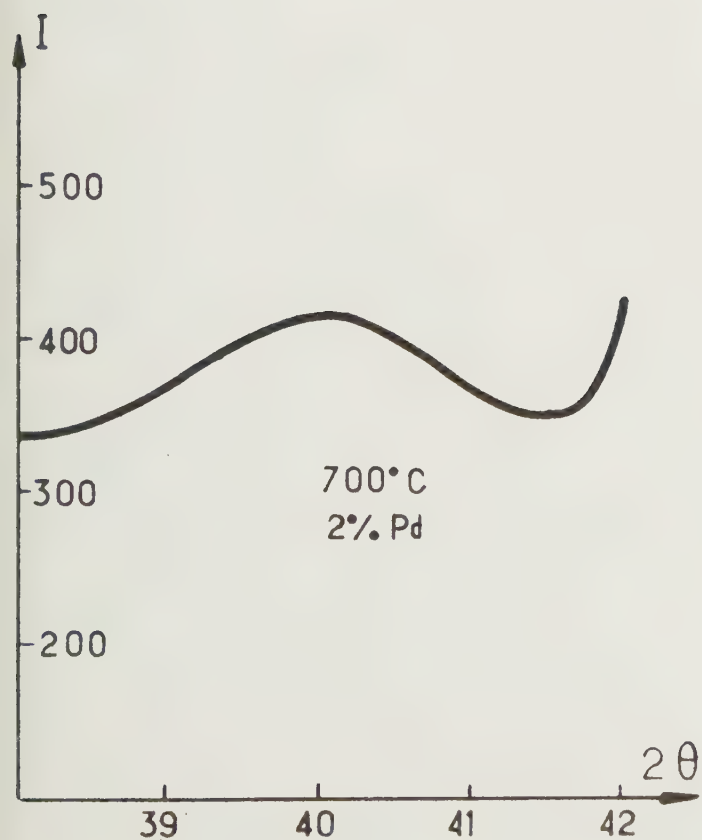
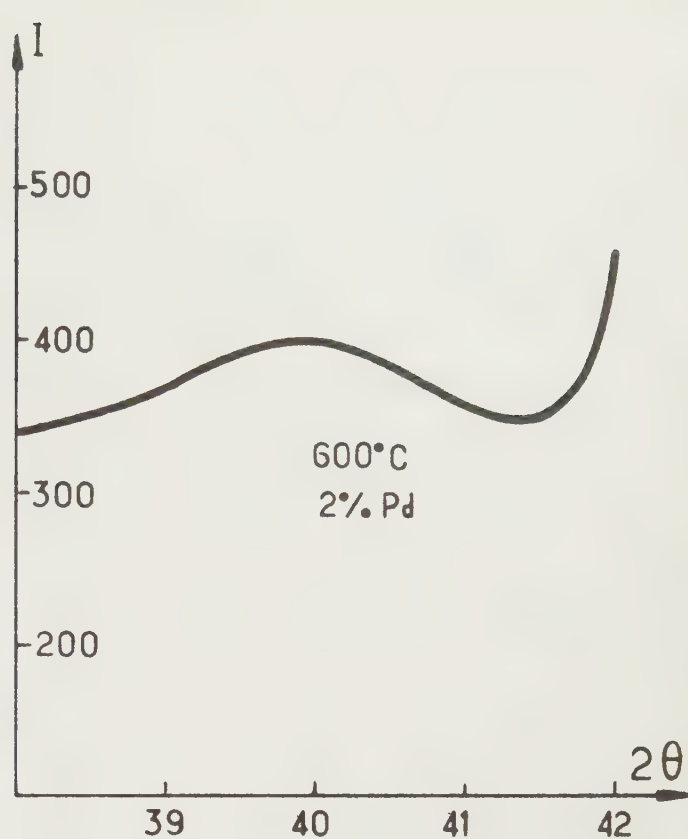
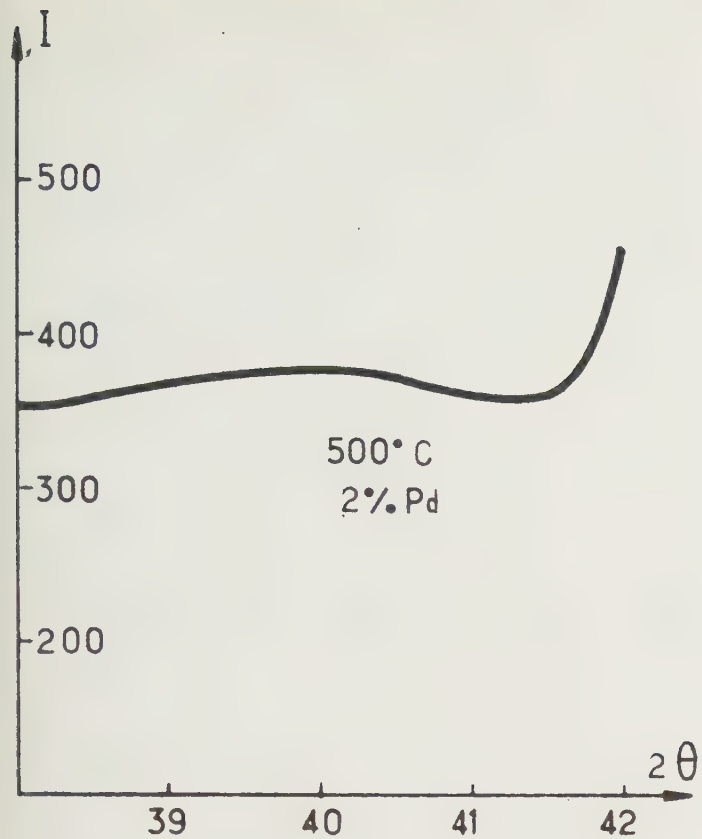


FIGURE 15

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION
SUR LA CRISTALLINITE DU PALLADIUM

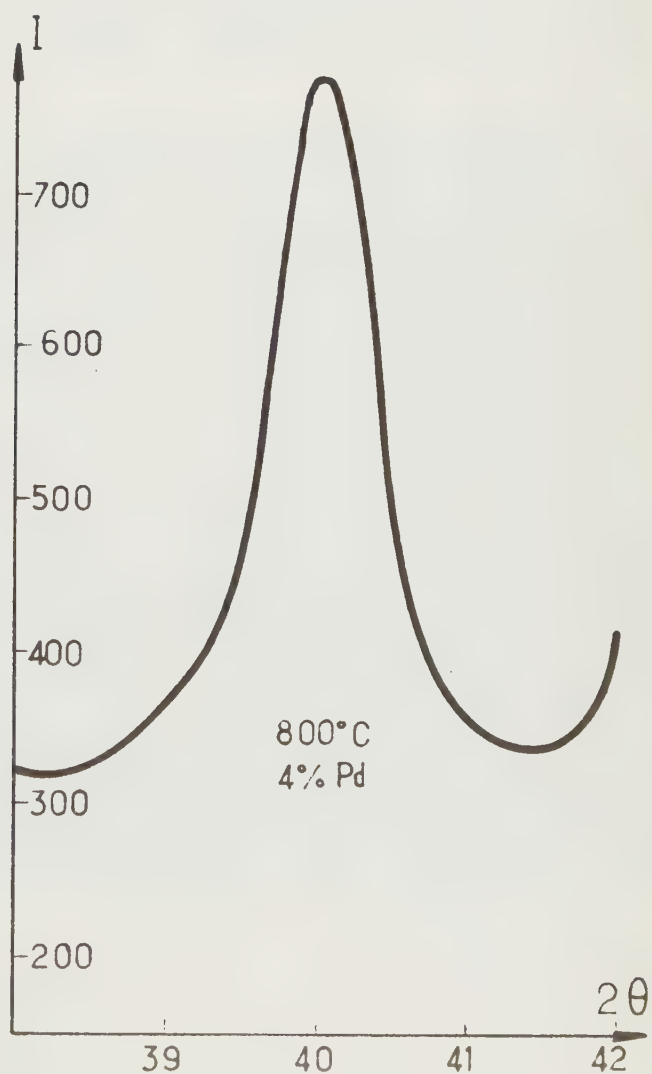
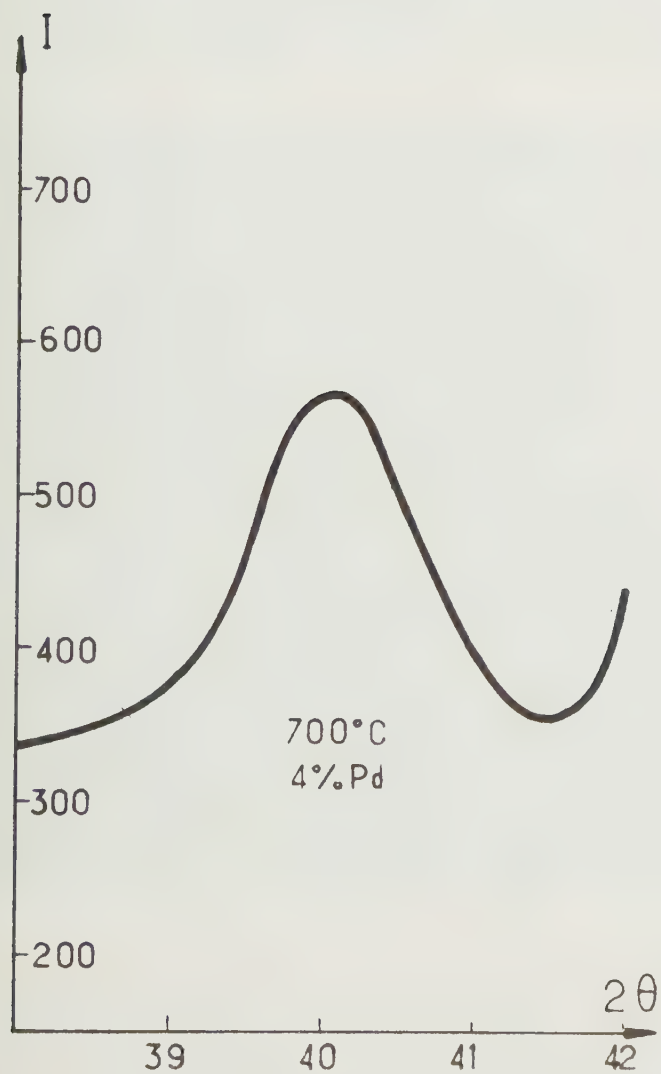
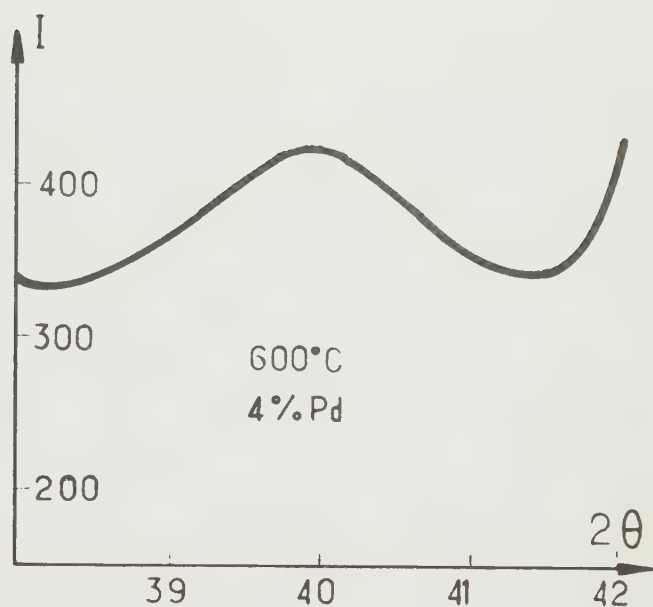
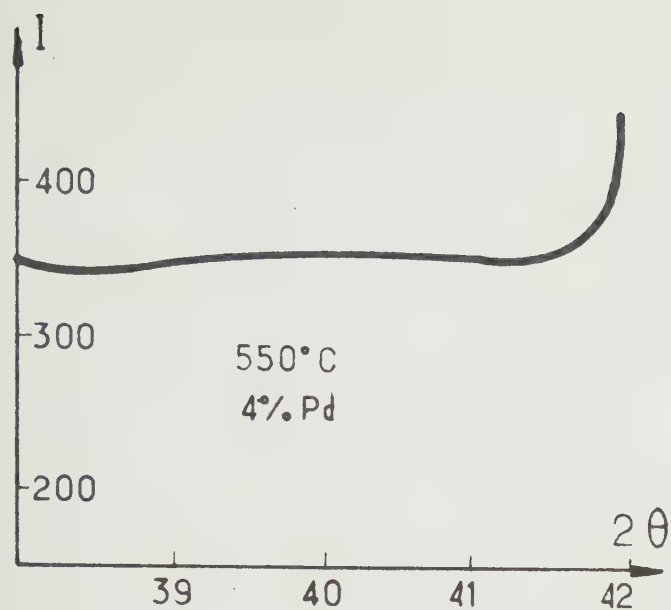


FIGURE 16

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION
SUR LA CRISTALLINITE DU PALLADIUM

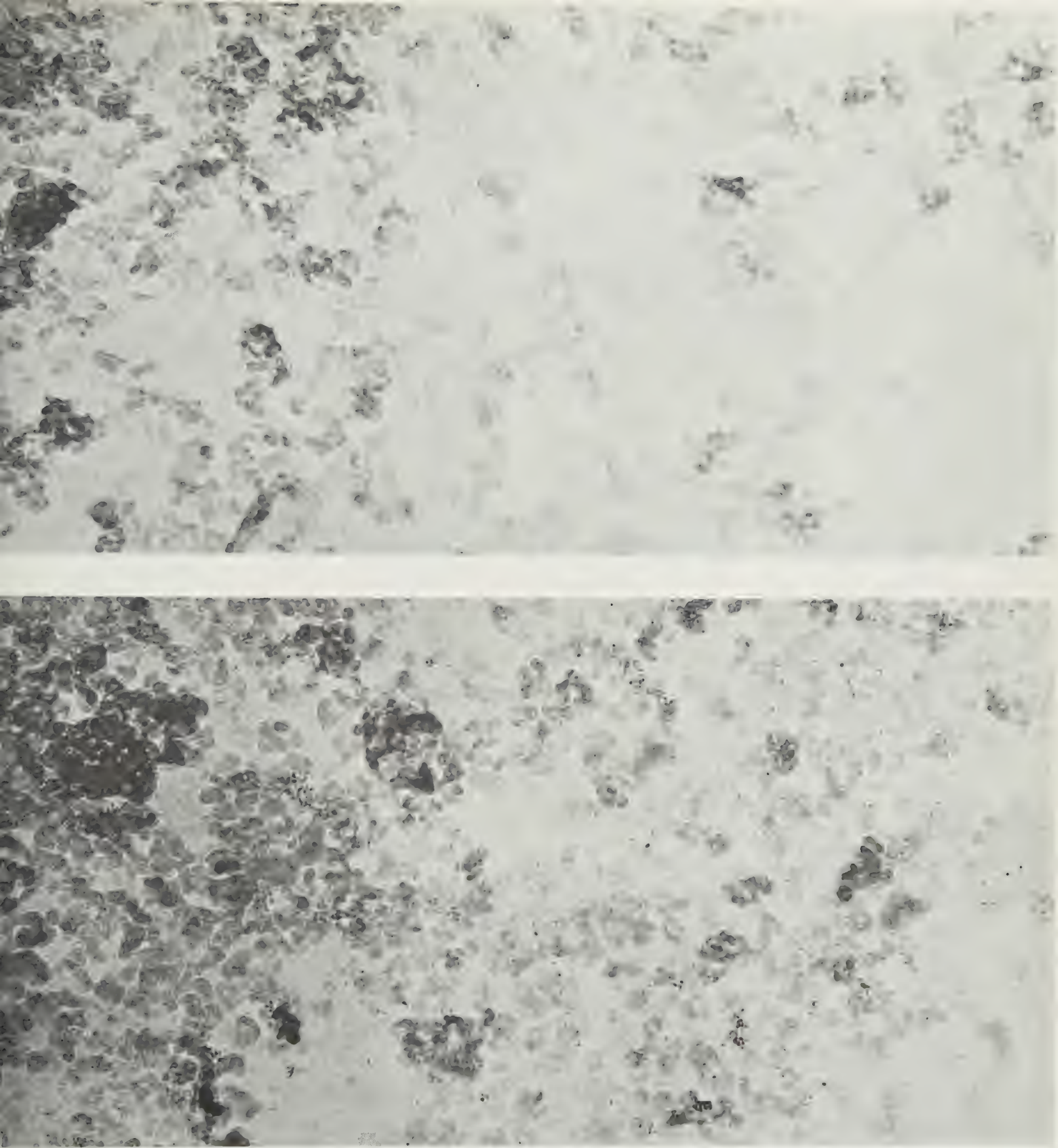


Figure 17

Examen au microscope électronique. Grossissement 200 000.

Photo du haut : silice pure.

Photo du bas : 2 % Pd sur silice (T de calcination : 400 °C).

Dépôt du palladium par échange cationique.

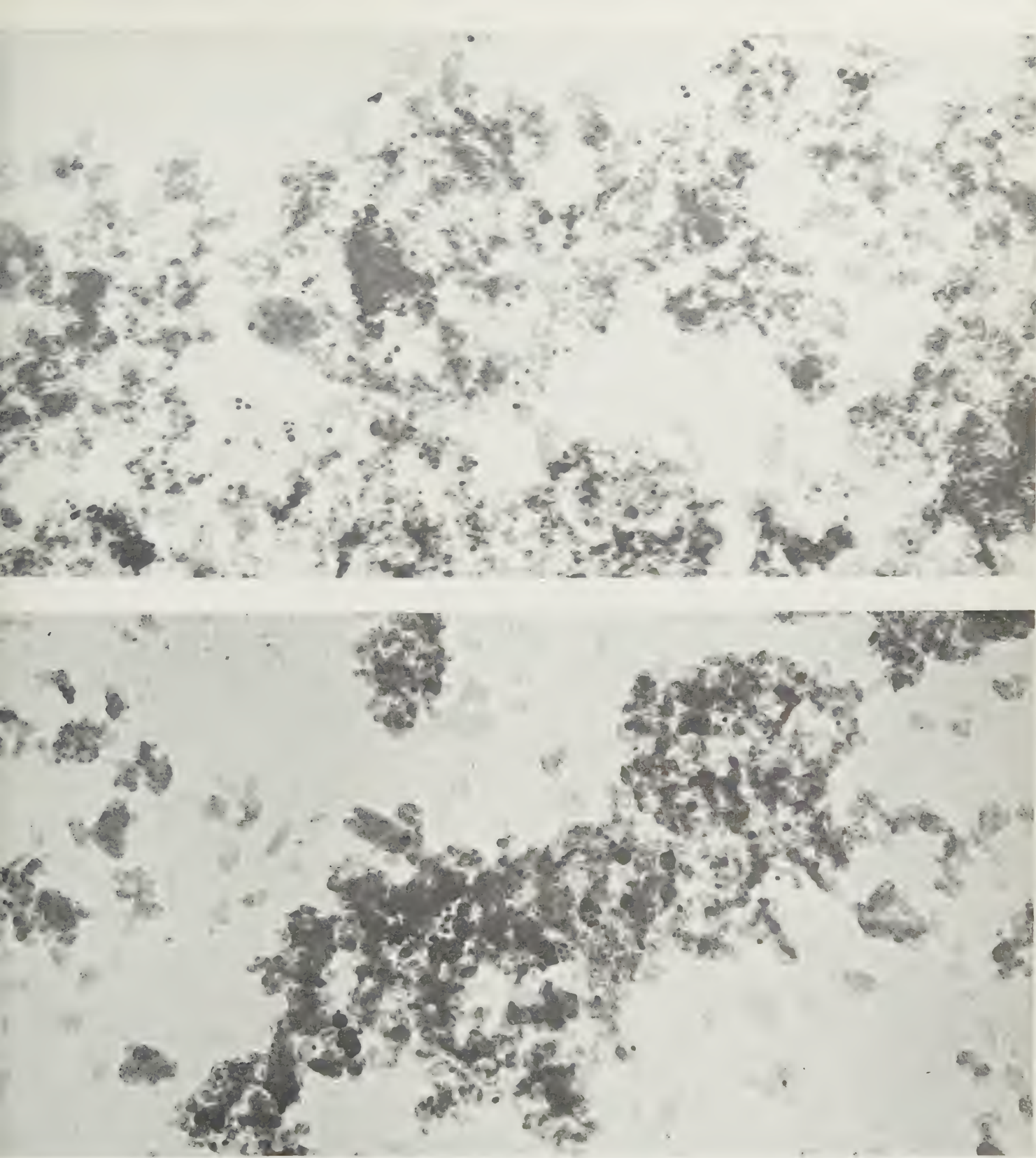


Figure 18

Examen au microscope électronique. Grossissement 200 000.

Photo du haut : 2 % Pd sur silice (T de calcination 700 °C)

Photo du bas : 2 % Pd sur silice (T de calcination 800 °C)

Dépôt du palladium par échange cationique.



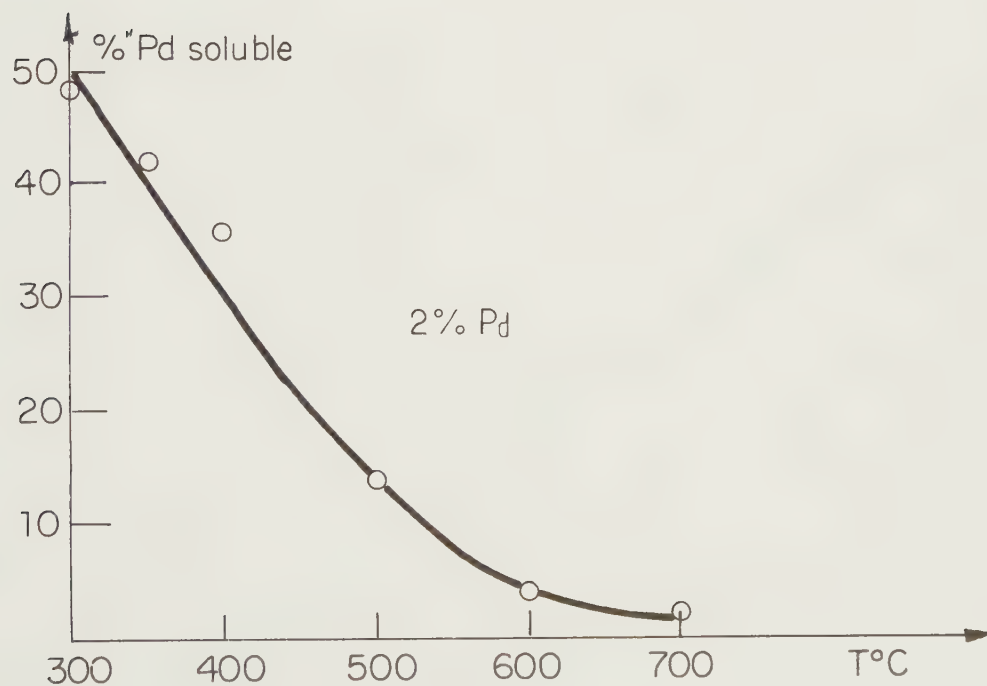
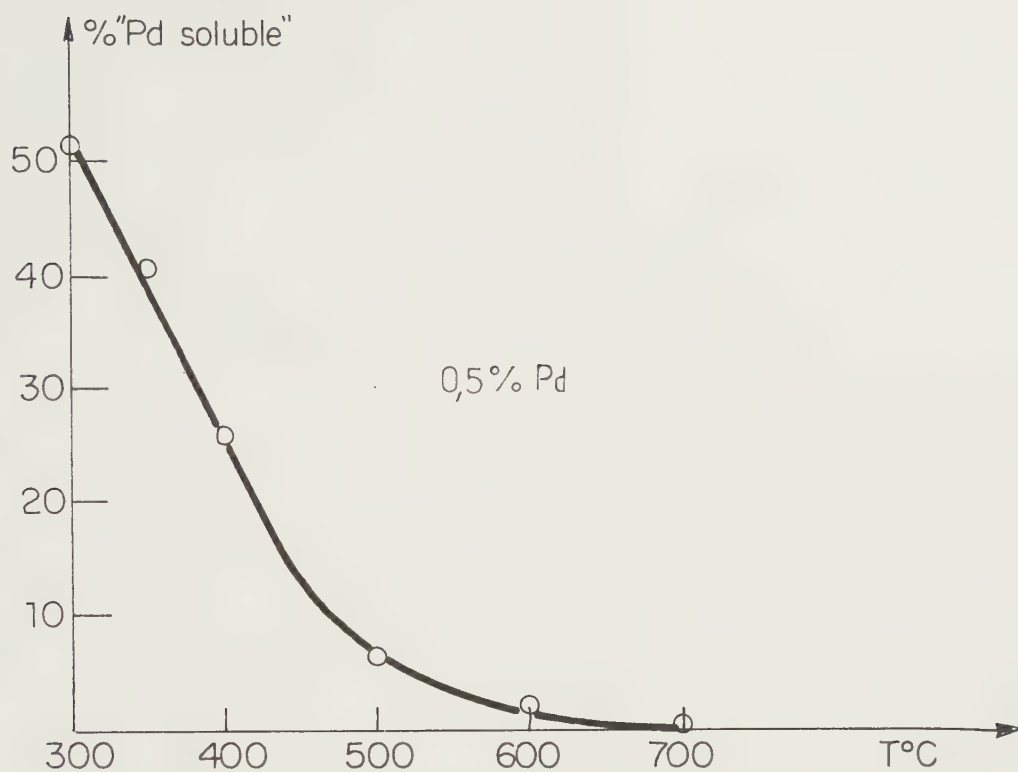


Fig.19. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION SUR LA "SOLUBILITE" DU PALLADIUM

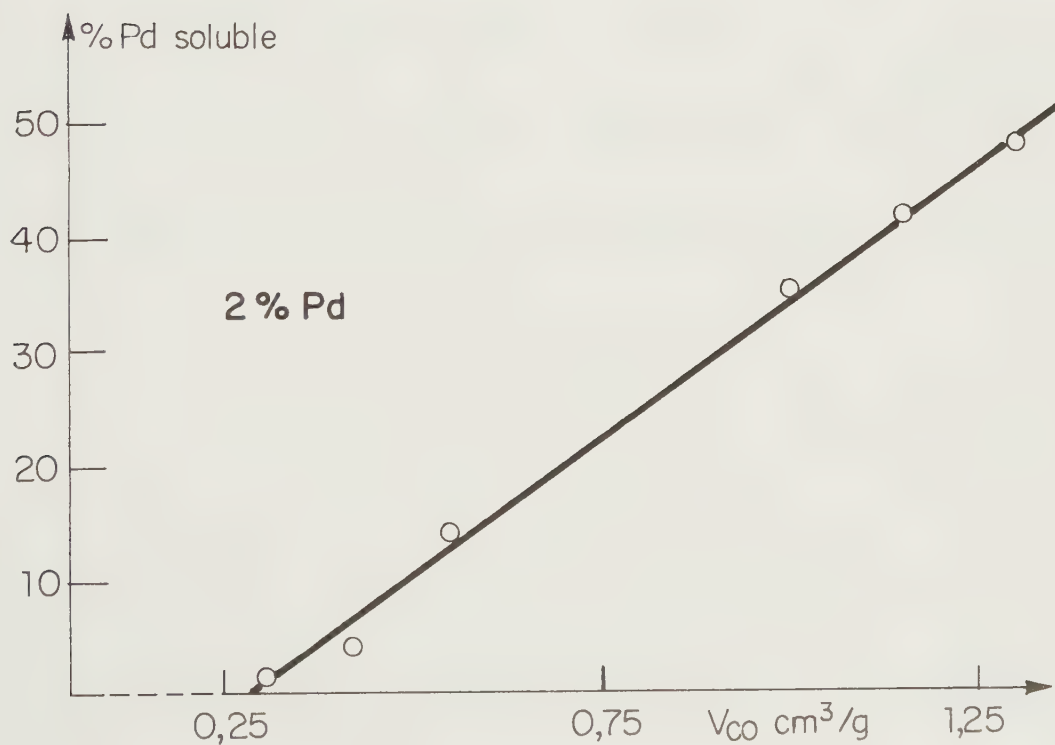
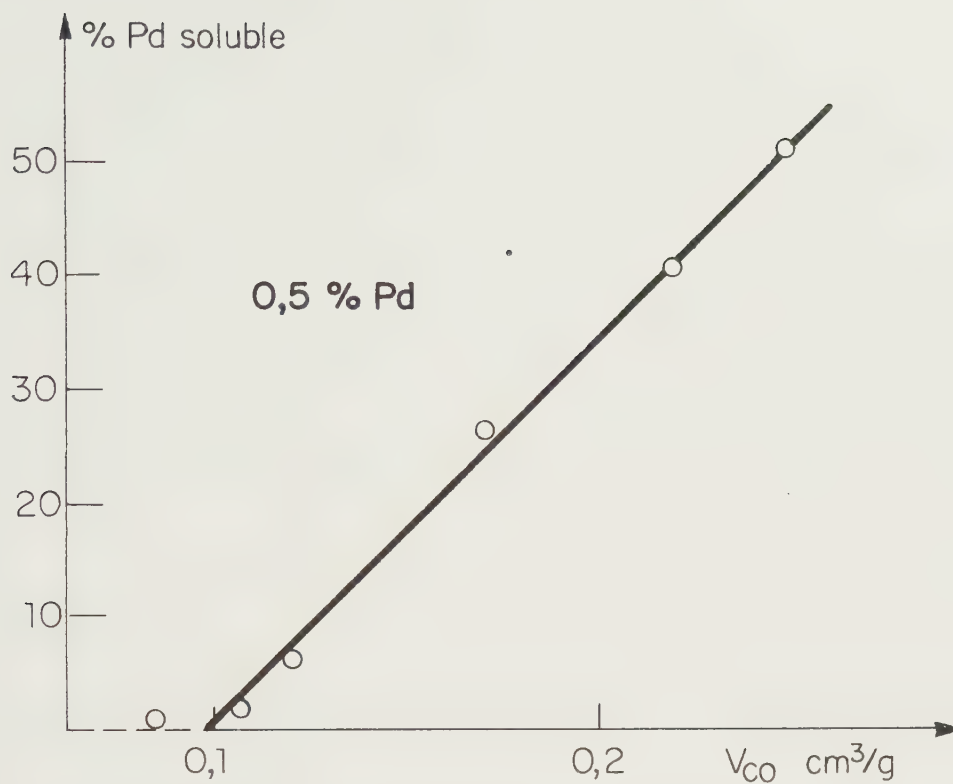


Fig. 20. CORRELATION ENTRE LA DISPERSION DU PALLADIUM ET SA "SOLUBILITE"



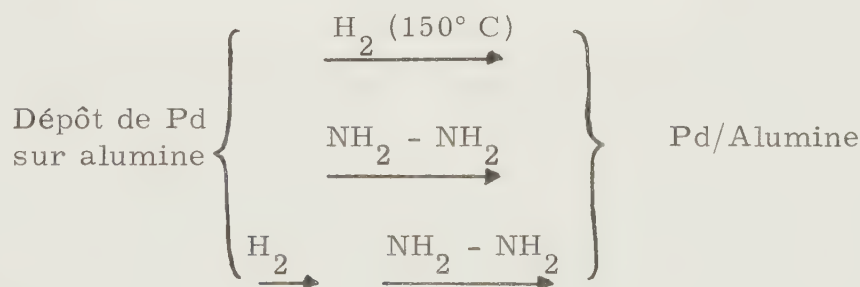
La nature de la forme soluble de palladium ne peut pas être attribuée à du palladium métallique finement dispersé comme le montrent les résultats obtenus avec le support d'alumine. De même, l'oxyde de palladium n'est pas responsable de cette solubilité. En effet, les fractions solubles avant et après réduction à l'hydrogène sont sensiblement identiques, quelles que soient la température de calcination et la nature du support. Par contre, avant la calcination, le palladium déposé sous forme de cation $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$ est extractible en totalité. Comme dans le cas du platine, nous sommes conduits à admettre que le "palladium soluble" est un palladium ionique qui n'est pas réduit par l'hydrogène dans les conditions choisies. Ne connaissant pas sa nature exacte, nous pouvons seulement émettre l'hypothèse qu'il résulte, soit d'une combinaison du palladium avec le support de silice, soit d'une décomposition incomplète du cation $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$. Cependant, ces mesures de solubilité permettent d'évaluer approximativement le caractère métallique du palladium en fonction de son état de dispersion.

B. 22. Cas de l'alumine en présence de solutions de chlorure de palladium

L'étude de l'imprégnation du support d'alumine a mis en évidence que la nature du dépôt dépendait de la concentration en ions chlorure présents dans la solution :

- En l'absence de Cl^- , l'adsorption est essentiellement le résultat d'une précipitation irréversible sous forme d'hydroxyde de palladium
- En présence d'excès de Cl^- , l'adsorption, réversible cette fois-ci, se réduit à un échange anionique entre PdCl_4^{--} et Cl^- .

Nous avons examiné ces deux extrêmes en utilisant des traitements de réduction identiques résumés dans le schéma suivant :



Les caractéristiques des catalyseurs sont présentées dans le tableau 14.

Tableau 14

INFLUENCE DU TRAITEMENT DE REDUCTION
SUR LA DISPERSION DU METAL

Caractère de l'adsorption	Traitement de réduction	% Pd	V _{CO} en cm ³ /g	% Cl ⁻
Irréversible	H ₂	1 %		0,30
	NH ₂ - NH ₂		0,56	0
	H ₂ + NH ₂ - NH ₂		1,06	0
Réversible	H ₂	0,8 %		1,4
	NH ₂ - NH ₂		0,17	0
	H ₂ + NH ₂ - NH ₂		0,74	0

Si l'hydrogène semble réduire à 150° C le dépôt de palladium, il se produit en effet un changement de couleur, nous avons constaté que dans le cas de l'adsorption de PdCl₄²⁻, le catalyseur après réduction se réoxydait lentement à l'air à température ambiante, car il reprenait sa couleur antérieure à la réduction. Les teneurs en chlore qui proviennent de PdCl₂ dans le cas d'absence d'ion chlorure et de l'acide chlorhydrique, ainsi que PdCl₄²⁻ dans l'autre cas, sont laissées intactes, dans les limites de précision des mesures, avant et après le traitement à l'hydrogène.

La réduction à l'hydrazine permet l'obtention de palladium métallique ainsi que l'élimination du chlore présent à la surface du support, mais le traitement semble "violent" surtout dans le cas de la réduction de PdCl₄²⁻.

Les traitements successifs à l'hydrogène, puis à l'hydrazine, permettent d'obtenir les mêmes résultats mais les dispersions du métal sont plus importantes. Pour expliquer ce phénomène, il faut supposer que la réduction à l'hydrogène est plus "douce" qu'à l'hydrazine et que dans ce traitement à deux étapes, l'hydrazine a pour tâche d'éliminer le chlore du support, tandis que le palladium métallique est obtenu par le traitement à l'hydrogène.

B. 23. Cas du dépôt de palladium sur alumine à l'aide de solutions acides de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

Au cours de l'imprégnation, le dépôt s'effectue sous forme d'hydroxyde de palladium. Cette réaction est accompagnée d'une attaque de l'alumine par l'acide nitrique de la solution.

Après séchage, le traitement du catalyseur à 400°C entraîne simultanément la décomposition du nitrate d'aluminium et la formation d'oxyde de palladium supporté. L'étape de réduction à 150°C dans un courant d'hydrogène conduit au palladium métallique.

Tous les autres paramètres étant identiques, la position du dépôt du palladium à l'intérieur du grain de support évolue de la périphérie vers le centre du grain quand l'acidité initiale de la solution augmente tandis que la dispersion microscopique caractérisée par adsorption de CO diminue (tableau 15).

Tableau 15

INFLUENCE DE L'ACIDITE DE LA SOLUTION D'IMPREGNATION
SUR LA DISPERSION DU PALLADIUM

% Pd	Normalité de la solution d'imprégnation	V_{CO} en cm^3/g
0,5	0,7	0,43
0,5	3	0,26
0,5	5	0,22
0,5	9	0,17
1,33	2	0,7

L'évolution de la dispersion microscopique du palladium n'est pas en rapport évident avec la position macroscopique du dépôt à l'intérieur du grain (fig. 9). Cependant, dans la pratique, l'emploi d'une solution d'imprégnation peu acide présente l'avantage d'obtenir un dépôt sur la couche externe du grain et de faciliter ainsi l'accessibilité du palladium aux réactifs.

Conclusion de l'étude de la caractérisation des catalyseurs

En récapitulant les résultats obtenus, il est facile de constater les points suivants :

- Lorsqu'il n'existe pas d'interaction support-solution lors de l'imprégnation, la dispersion du métal est toujours faible quel que soit le traitement de réduction

- Par contre, dans le cas d'existence d'interaction, l'imprégnation conduit à un dépôt de palladium bien dispersé microscopiquement grâce à l'utilisation des propriétés chimiques des supports. Il est alors possible, à l'aide d'un traitement de réduction approprié, d'obtenir une bonne dispersion métallique avec la ressource supplémentaire de pouvoir la faire évoluer de façon continue dans certains cas.

II. 2. Dépôt de l'activateur

En plus du palladium, la présence d'un activateur, dont la nature la plus souvent revendiquée dans les brevets est un acétate alcalin, est nécessaire à la surface des supports pour la réaction de synthèse de l'acétate de vinyle. En ce qui nous concerne, nous nous sommes limités à l'emploi d'acétate de sodium, que nous avons déposé sur les supports d'alumine et de silice :

- Soit directement à partir d'une solution d'acétate de sodium,
- Soit sous forme de précurseur à partir d'une solution de soude.

On opère de la façon suivante : Les supports sur lesquels est déposé le palladium métallique sont mis en contact avec des volumes de solution de soude ou d'acétate de sodium contenant les quantités désirées. Après repos de plusieurs heures, les solutions sont évaporées et les catalyseurs séchés.

L'expérience montre que l'activité catalytique est fonction de la nature de la solution de dépôt de l'activateur. C'est pourquoi, nous avons étudié les phénomènes intervenant lors de l'imprégnation des supports d'alumine et de silice.

II. 2.1. Cas de la silice

1. Dépôt à l'aide d'une solution d'acétate de sodium

Lorsqu'on immerge le support de silice dans un excès de solution d'acétate de sodium par rapport au volume de rétention, on constate que la

solution devient acide, et ceci de façon d'autant plus importante que la concentration en acétate de sodium est grande. Ce phénomène s'interprète par l'apparition de l'équilibre suivant :



Soit K la constante thermodynamique de l'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Si O}^- \text{Na}^+][\text{AcOH}]}{[\text{Si OH}][\text{Ac ONa}]}$$

On en déduit la relation :

$$\log [\text{AcO Na}] + \log [\text{SiOH}] + \log K = \log [\text{Si O}^- \text{Na}^+] + \log [\text{Ac OH}]$$

En l'absence d'acide acétique initialement dans les solutions, $[\text{SiONa}] = \text{AcOH}$, la relation précédente devient alors :

$$\log [\text{Ac ONa}] + \log [\text{Si OH}] + \log K = 2 \log [\text{Ac OH}]$$

Si on se place dans des conditions où $\log [\text{SiOH}]$ reste sensiblement constant, par exemple en travaillant à faible conversion, on doit obtenir une relation linéaire entre $\log [\text{Ac ONa}]$ et $\log [\text{AcOH}]$. La pente de la droite doit être égale à 2.

L'expérimentation consiste à faire varier seulement la concentration initiale en acétate de sodium. La masse de support est maintenue constante et égale à 1 g d'une expérience à l'autre et les volumes de solution à 10 cc. Après repos de 2 jours, l'acide acétique formé et dosé par une solution de soude. Le tableau 16 présente les résultats obtenus.

Dans les conditions choisies, les consommations d'acétate de sodium sont très faibles, ce qui permet de considérer que les concentrations initiales sont égales à celles à l'équilibre. De plus, l'acidité de la silice mesurée à l'aide d'une solution d'ammoniaque 2 N (fig. 3) peut être évaluée à $0,15 \times 10^{-2}$ mole/g de support. Les consommations des sites acides, dans les expériences décrites ci-dessus est donc inférieure à 10 %, ce qui permet de considérer que $\log [\text{SiOH}]$ reste sensiblement constant.

Tableau 16

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACETATE DE SODIUM
SUR LA FORMATION DE L'ACIDE ACETIQUE

$\text{CH}_3 \text{COO Na}$ en moles/10 cc $\times 10^{-3}$	$\text{CH}_3 \text{COOH}$ en moles/10 cc $\times 10^{-4}$	$\log \text{CH}_3 \text{COO Na}$ $\times 10^4$	$\log \text{CH}_3 \text{COOH}$ $\times 10^5$
0,975	0,44	0,990	0,644
1,75	0,63	1,242	0,8
3,12	0,84	1,494	0,924
5,45	1,1	1,736	1,04
9,75	1,4	1,990	1,146

La courbe obtenue en portant $\log [\text{AcONa}]$ en fonction de $\log [\text{AcOH}]$ est une droite (fig. 21) de pente sensiblement égale à 2. L'équilibre invoqué est donc quantitativement vérifié.

Au cours de l'imprégnation du support de silice à l'aide d'une solution d'acétate de sodium, l'équilibre mentionné se produit, si bien qu'une partie du sodium se trouve, après évaporation de la solution, sous forme de silicate $\text{SiO}^- \text{Na}^+$, l'excès se déposant sous forme d'acétate de sodium.

En ce qui concerne les caractéristiques texturales des catalyseurs ainsi obtenus, on observe une diminution du volume poreux total (tableau 17). Il y a disparition progressive des plus petits pores à mesure que la teneur en acétate de sodium augmente. Cette diminution du volume poreux est compatible avec un remplissage des pores par l'acétate de sodium.

Tableau 17

INFLUENCE DE LA TENEUR EN ACETATE DE SODIUM
SUR LE VOLUME POREUX TOTAL

% AcONa	0	7	10,5	14
$V_{pT} \text{ cm}^3/100 \text{ g}$	110	100	97	90

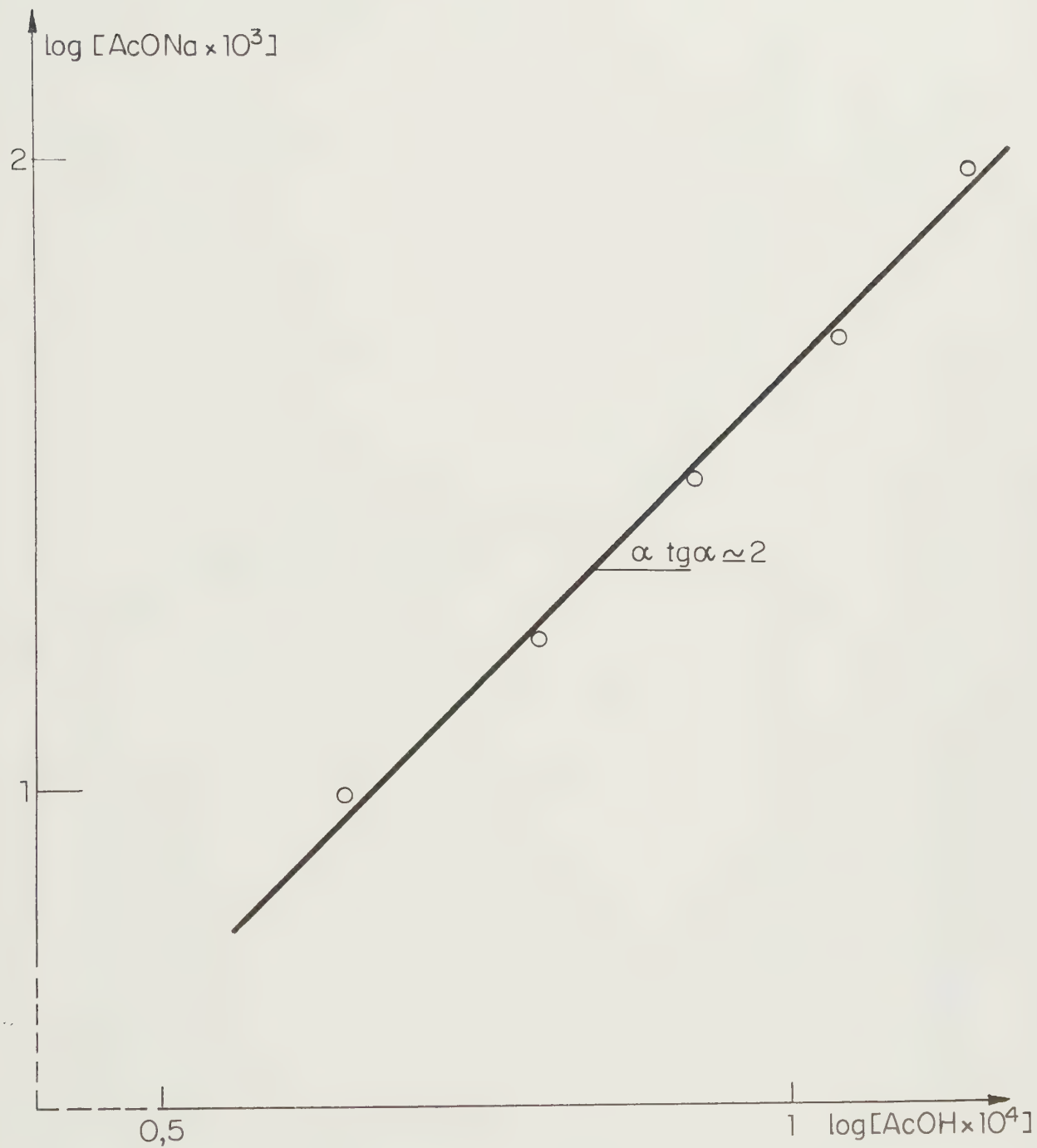


Fig. 21. INTERACTION SILICE - SOLUTION D'ACETATE DE SODIUM



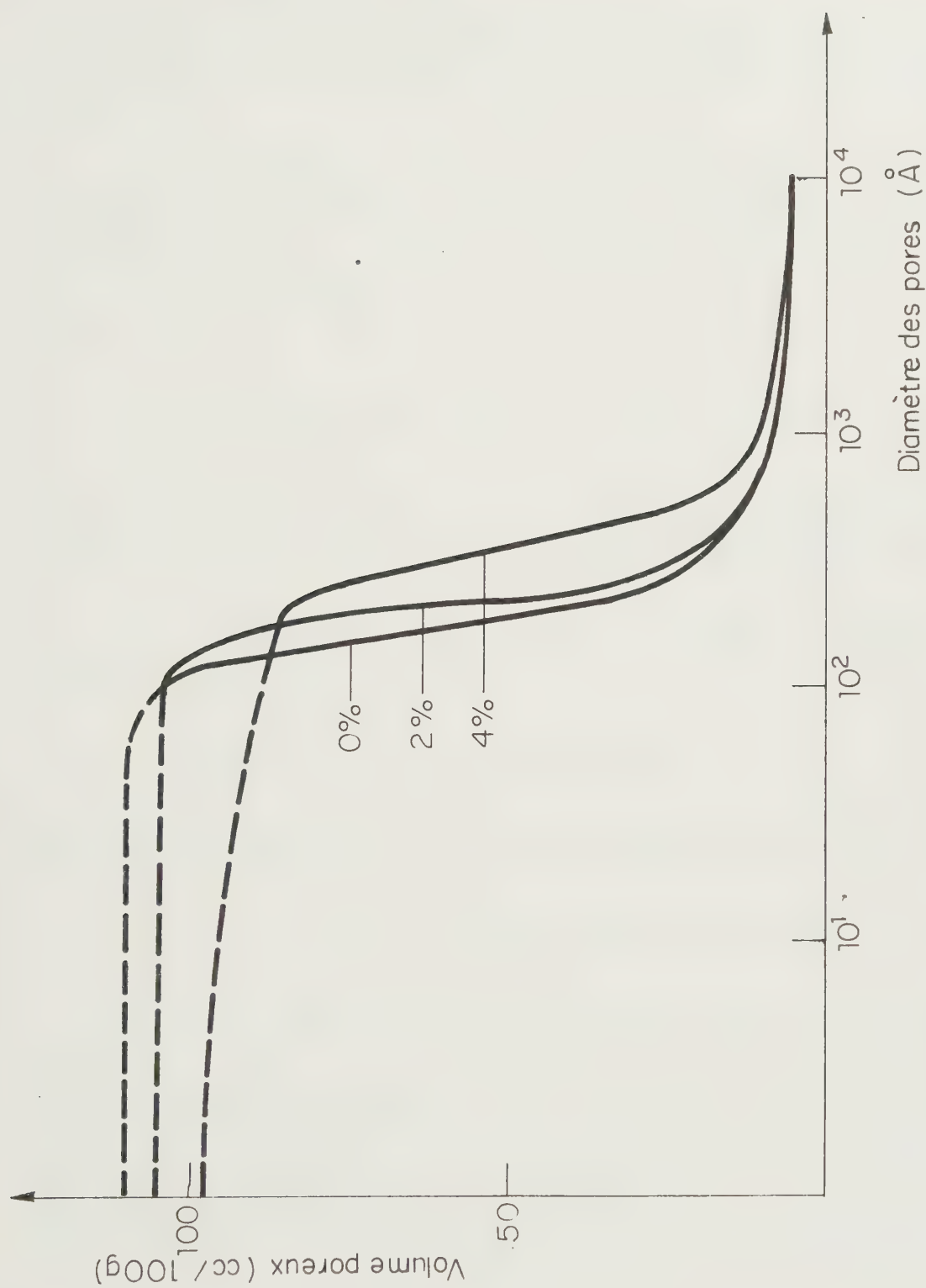


Fig. 22. COURBES DE POROSIMETRIE AU MERCURE DE LA SILICE POUR DIFFERENTES TENEURS EN SODIUM (% en poids)

2. Dépôt à l'aide d'une solution de soude

Mis au contact d'une solution de soude, le support de silice réagit avec formation de silicate de sodium qui passe en solution. L'avancement de la réaction est d'autant plus important que la quantité de soude est grande.

A l'inverse du cas précédent, la réaction n'est pas limitée à la surface du support, ce qui a pour conséquence de provoquer des modifications texturales du support, d'autant plus importantes que la quantité de soude introduite est grande (fig. 22). Le diamètre moyen de pores augmente avec la teneur en sodium déposé.

II.22. Cas de l'alumine

1. Dépôt à l'aide d'une solution d'acétate de sodium

Lorsqu'une solution d'acétate de sodium est mise au contact de l'alumine, on ne détecte pas d'interaction, quelle que soit la concentration en soluté. L'alumine ne possède pas une acidité suffisante pour provoquer une réaction semblable à celle obtenue avec le support de silice.

Dans ces conditions, l'évaporation de la solution se réduit globalement à un simple dépôt de l'acétate de sodium à la surface du support sans modification chimique.

2. Dépôt à l'aide d'une solution de soude

L'alumine en présence d'une solution de soude provoque une diminution de la normalité initiale. Il y a neutralisation des sites acides du support selon la réaction :



Le tableau 18 montre que la diminution de la normalité des solutions est pratiquement constante et indépendante de la normalité initiale dans les conditions choisies. L'équilibre invoqué est donc fortement déplacé vers la droite et limité à la surface du support. Cependant les valeurs présentées dans le tableau 18 ne permettent pas de déterminer l'acidité superficielle du support, car la solution, après contact avec l'alumine, contient de l'aluminate de sodium provenant de l'attaque des fines du support. Les consommations de soude mesurées, englobent les réactions de neutralisation de la surface et de formation d'aluminate à partir des fines.

Tableau 18
INTERACTION ALUMINE-SOUDE

Normalité initiale	Normalité après contact avec le support	Différence
0, 2	0, 04	0, 16
0, 4	0, 16	0, 24
0, 72	0, 46	0, 26
1, 28	1	0, 28
2, 24	1, 94	0, 3
3, 12	2, 84	0, 28

Quant aux propriétés texturales des catalyseurs, elles ne sont pas modifiées par le dépôt de l'activateur, confirmant le fait que la réaction alumine-soude est limitée à la surface du support.

Conclusion de l'étude du dépôt de l'activateur

L'étude du dépôt de l'activateur à partir de solutions de soude ou d'acétate de sodium sur silice et alumine met en évidence deux catégories de phénomènes :

- La première est l'absence d'interaction support-solution. C'est le cas de l'alumine en présence d'une solution d'acétate de sodium.
- La seconde est l'existence d'interaction qui met en jeu les propriétés chimiques des supports. L'interaction peut se limiter à une réaction de surface (Silice + AcONa ou Alumine + NaOH) ou à une réaction "dans la masse" (Silice + NaOH). Comme pour le dépôt de palladium, ces phénomènes doivent permettre l'obtention d'une bonne dispersion de l'activateur à la surface des supports.

Le dépôt de l'activateur a été effectué systématiquement après celui du palladium. Cela s'imposait dans la plupart des cas. En effet, à titre d'exemple, la présence de sodium sur le support de silice inhibe l'adsorption du palladium par échange cationique ; Na^+ a plus d'affinité que $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$ pour les sites SiO^- qui se trouvent "bloqués", empêchant le dépôt ultérieur de palladium par adsorption.

Chapitre III

EXPERIMENTATION CATALYTIQUE

III. 1. Mise en œuvre de l'expérimentation

III. 11. Conditions expérimentales

L'expérimentation est effectuée en régime dynamique sous pression atmosphérique à l'aide de l'appareillage décrit en Annexe II, à des températures comprises entre 100 et 150° C.

Bien qu'il ne corresponde pas à un temps réel, le "temps de contact" est défini comme le rapport M/D , où M est le poids de catalyseur en gramme et D le débit total gazeux en mole $\times h^{-1}$. Nous l'avons fait varier entre 0 et 100 g $\times$ mole $^{-1} \times$ h. La valeur de $M/D = 100$ correspond, dans le cas des catalyseurs à base de silice, à un temps de passage des réactifs sur le catalyseur de 38 secondes.

Les analyses quantitatives des réactifs et produits sont effectuées par chromatographie (Annexe III). Les seuls produits de la réaction sont l'acétate de vinyle, le gaz carbonique et l'eau. Il n'y a pas de formation d'acétaldéhyde même en présence d'eau.

III. 12. Expression des résultats

Dans les conditions choisies, la conversion de l'éthylène ne peut être mesurée directement car elle reste faible. Elle est définie comme suit :

$$C \text{ en } \% = \frac{\text{Nbre de mole d'A. V.} + 1/2 \text{ Nbre de mole de CO}_2}{\text{Nbre de mole de C}_2\text{H}_4 \text{ introduit}} \times 100$$

Cela suppose que la formation du gaz carbonique a pour seule origine l'oxydation complète de l'éthylène. Nous justifierons cette approximation au cours de l'étude.

Les autres grandeurs, rendement et sélectivité sont exprimées de la façon suivante :

$$R \text{ en } \% = \frac{\text{Nbre de mole d'A. V.}}{\text{Nbre de mole de C}_2\text{H}_4 \text{ introduit}} \times 100$$

$$S \text{ en } \% = \frac{\text{Nbre de mole d'A. V.}}{\text{Nbre de mole d'A. V.} + 1/2 \text{ Nbre de mole de CO}_2} \times 100$$

Par définition, entre ces différentes grandeurs existe la relation :

$$R = C \times S$$

Les conversions, rendements et sélectivités peuvent être mesurées par rapport à l'acide acétique ou l'oxygène.

Pour l'étude cinétique, en particulier, les vitesses initiales sont exprimées en mole x (g de cat.)⁻¹ x h⁻¹ et les pressions partielles en atmosphère.

III. 2. Performances des différents catalyseurs

III. 21. Essais exploratifs

Dans le but de sélectionner des catalyseurs actifs bien définis, nous avons passé en revue les principaux catalyseurs préparés, dans les conditions standard suivantes :

$$P_E = P_{C_2H_4} = 0,56 \text{ atm}$$

$$P_O = P_{O_2} = 0,12 \text{ atm} \quad \frac{M}{D} = 24 \text{ g mole}^{-1} \text{ h}$$

$$P_A = P_{CH_3COOH} = 0,32 \text{ atm} \quad T = 120^\circ \text{ C}$$

En l'absence de catalyseur, aucune réaction ne se produit. Le tableau 18 présente les résultats obtenus. Il en résulte les observations suivantes :

1) Influence de la nature du traitement de réduction

L'activité catalytique varie considérablement d'une méthode de préparation à une autre et ne semble pas reliée de façon simple avec l'état de dispersion du palladium caractérisé par adsorption de CO. Les catalyseurs ayant subi un traitement de réduction par l'hydrazine, ou hydrogène puis hydrazine, se révèlent presque inactifs (2 b, 3 a, 4 a, 4 b) malgré des dispersions métalliques très différentes, et quelle que soit la nature du précurseur du palladium métallique. Il semble bien que l'on puisse attribuer ce manque d'activité au traitement de réduction par l'hydrazine : les essais 2 a et 2 b confirment cette hypothèse. En effet, alors que l'activité catalytique est convenable pour le catalyseur ayant subi le traitement (2 a), elle est pratiquement inexistante dans le cas de la réduction à l'hydrazine (2 b). Les volumes d'adsorption de CO sont pourtant comparables.

2) Nécessité de l'activateur et influence de la nature de la solution de dépôt

Quelle que soit la nature du support, silice ou alumine, l'activité catalytique est très faible en l'absence d'activateur (Essais 1 c et 5 c). Dans le cas de la silice, elle apparaît lorsque le dépôt de l'activateur est effectué aussi bien à l'aide d'une solution de soude que d'acétate de sodium. Il n'en est plus de même pour l'alumine : seul le dépôt à l'aide d'une solution de soude semble efficace (Essais 5 a et 5 b).

Compte tenu des phénomènes d'interaction ou non, observés dans le paragraphe II. 2., entre les supports et les différentes solutions de dépôt de l'activateur, il est possible que l'activité catalytique soit en rapport étroit avec l'état de dispersion de l'activateur. Nous avons vu qu'il n'existait pas d'interaction support-solution, uniquement dans le cas de l'alumine en présence d'acétate de sodium, ce qui, à priori, conduit à une mauvaise dispersion et par conséquent à l'absence d'activité catalytique.

Tableau 18

ETUDE DE L'ACTIVITE DES CATALYSEURS
EN FONCTION DE LEURS CARACTERISTIQUES

Nature du support	N° d'essais	Sel d'origine	Traitement subi par le catalyseur	% Pd	V _{co} en cc/g	Nature de la solution de dépôt de l'activateur	% d'activateur sous forme d'AcONa	R	S	C
Silice	1 a	Pd(NO ₃) ₂	Calcination T = 400° C Réduction par H ₂	2	0, 17	AcONa NaOH	15	1, 9	91	2, 1
	1 b						15	1, 8	90	2
	1 c						0	0, 2	50	0, 4
	2 a	Pd(NH ₃) ₃ ⁺⁺ _m	Calcination T = 600° Réduction par H ₂ NH ₂ -NH ₂	2	0, 25	NaOH	15	3, 6	88	4, 1
	2 b						15	ε		ε
Alumine	3 a	PdCl ₄ ⁻⁻	NH ₂ -NH ₂ H ₂ + NH ₂ - NH ₂	0, 8	0, 17	NaOH	13	ε		ε
	3 b			0, 8	0, 74	NaOH	13	0, 2	85	0, 25
	4 a	PdCl ₂	NH ₂ -NH ₂ H ₂ + NH ₂ - NH ₂	1	0, 56	NaOH	13	0, 2	90	0, 22
	4 b			1	1, 06	NaOH	13	ε		ε
	5 a	Pd(NO ₃) ₂	Calcination T = 400° C Réduction par H ₂	1, 33	0, 7	NaOH	13	2, 6	90	2, 9
	5 b					AcONa	15	ε		ε
	5 c						0	ε		ε
	6	Pd(NH ₃) ₃ ⁺⁺ _m	Calcination 400° C Réduction par H ₂	0, 5	0, 63	NaOH	13	0, 75	92, 5	0, 81

A la suite de ces essais exploratifs, nous avons sélectionné deux types de catalyseurs :

- Le premier concerne ceux préparés à partir du nitrate de palladium avec les supports de silice (1 a, 1 b) ou d'alumine (5 a)
- Le second comprend les catalyseurs obtenus par échange cationique sur silice (2 a).

III. 22. Influence de la teneur en acétate de sodium et en palladium

Les conditions expérimentales sont maintenues identiques d'une expérience à l'autre. Seule varie la teneur en acétate de sodium ou en palladium :

$$P_E = 0,715 \text{ atm}$$

$$P_A = 0,159 \text{ atm}$$

$$P_O = 0,126 \text{ atm}$$

$$\frac{M_i}{D} = 49 \text{ g.mole}^{-1} \text{ h.}$$

$$T = 140^\circ \text{ C}$$

Les catalyseurs utilisés sont ceux obtenus par imprégnation de la silice à l'aide d'une solution de nitrate de palladium.

La figure 23 présente les résultats concernant l'influence de l'acétate de sodium déposé à la surface du support. L'activité, d'abord très faible en l'absence d'activateur augmente avec la teneur en acétate de sodium jusqu'à un palier dont l'apparition est d'autant plus rapide que la teneur en palladium est faible. La sélectivité en acétate de vinyle reste sensiblement constante dans le domaine de conversion étudié.

Si la teneur en acétate de sodium est maintenue constante (5 %), l'activité catalytique augmente avec la teneur en palladium (figure 24). Rappelons que dans ce cas, la dispersion du métal est faible et sensiblement indépendante de la teneur en palladium (paragraphe II. 12. B1).

III. 23. Influence de la dispersion du palladium

La préparation des catalyseurs par échange cationique sur silice selon la réaction :



permet d'obtenir des dispersions de palladium décroissantes en augmentant la température du traitement de calcination qui précède la réduction à l'état de palladium métallique. Il est ainsi possible d'étudier l'influence de la dispersion du métal sur l'activité catalytique. Nous l'avons mise en évidence pour différentes teneurs en métal (0,5-2 et 4 %). L'activateur est déposé dans des proportions supérieures à celles qui permettent d'obtenir le palier de saturation des performances en fonction de la teneur en acétate de sodium :

% Pd	0,5	2	4
% AcONa	4,35	15	15

Par ailleurs, il est apparu nécessaire, au cours de notre travail, d'étudier l'influence de la vapeur d'eau sur les performances catalytiques. Cette étude détaillée sera présentée plus loin. Cependant pour ne pas nuire à l'unité de l'exposé, nous anticiperons en présentant les performances catalytiques en fonction de la dispersion du métal en l'absence et en présence d'eau, les conditions expérimentales étant les suivantes :

T = 120° C	P _E = 0,56 atm	P _E = 0,408 atm
	P _O = 0,12 atm	P _O = 0,087 atm
	P _A = 0,32 atm	P _A = 0,117 atm
	$\frac{M}{D} = 24 \text{ g.mole}^{-1} \text{ h.}$	P _{H₂O} = 0,388 atm
		$\frac{M}{D} = 17,5 \text{ g.mole}^{-1} \text{ h.}$

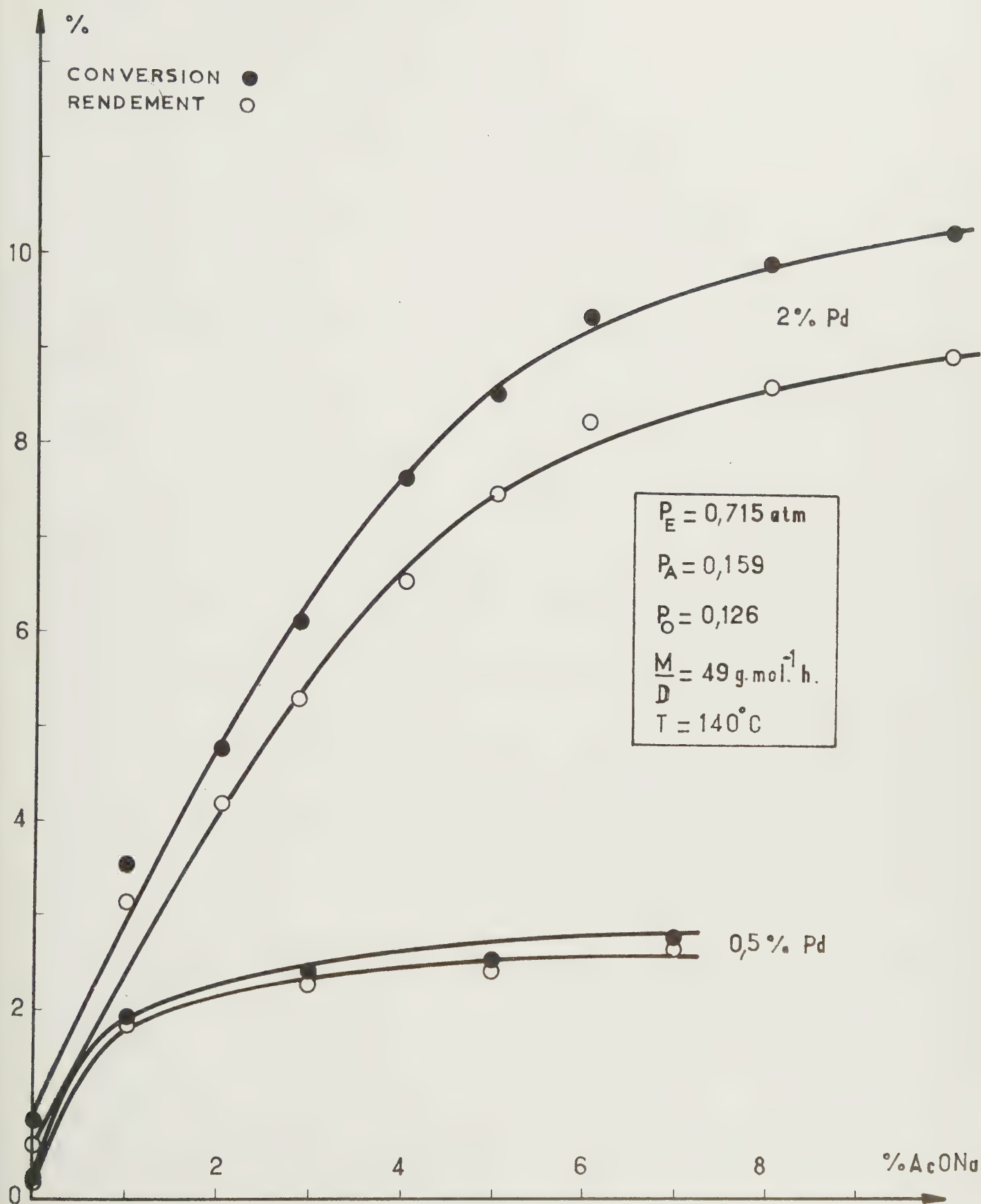


FIGURE 23

INFLUENCE DE LA TENEUR EN AcONa SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES

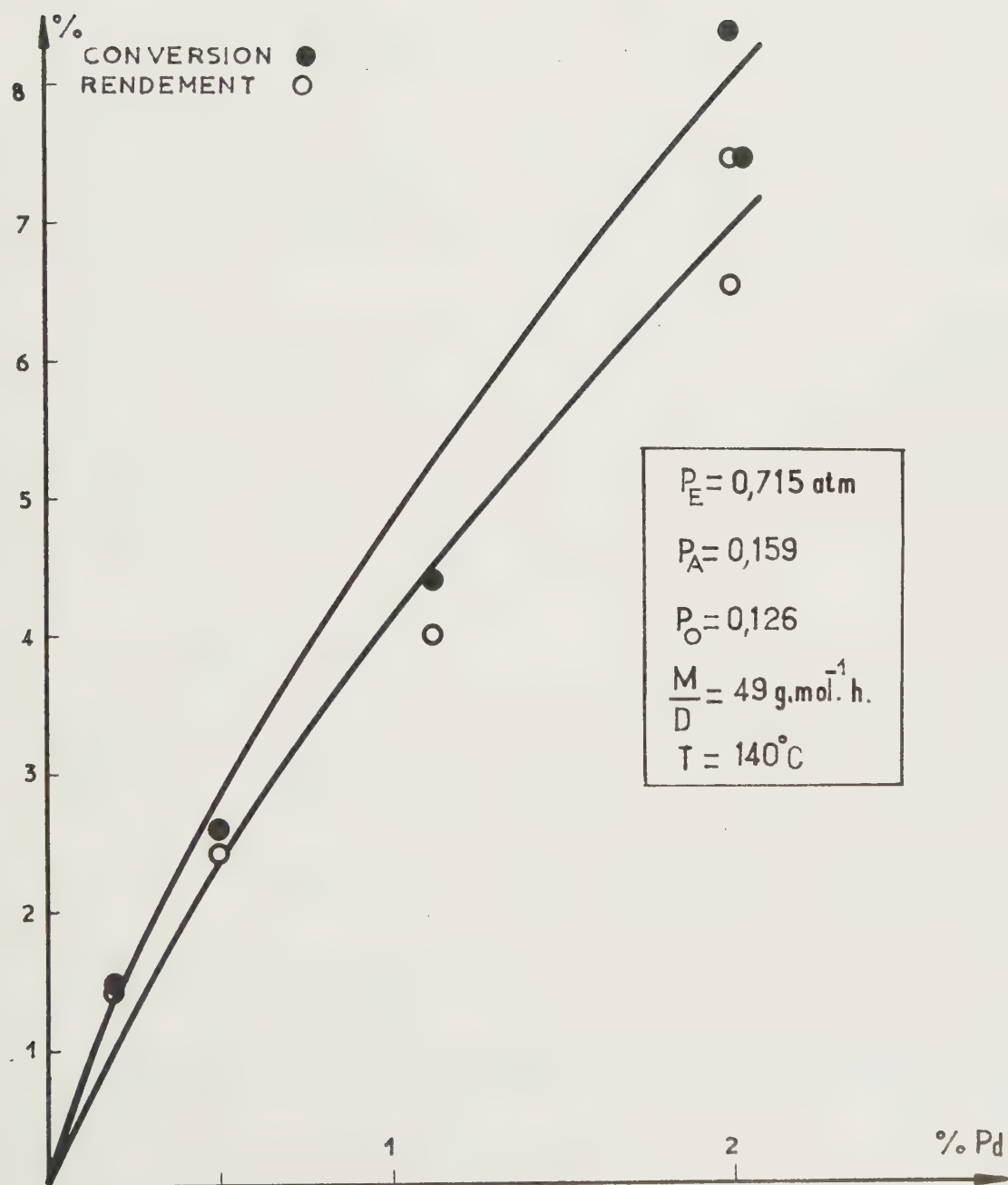


FIGURE 24

INFLUENCE DE LA TENEUR EN PALLADIUM

Les figures 25 et 26 rassemblent les résultats obtenus. Contrairement à ce que l'on pouvait prévoir, que ce soit en présence ou en l'absence d'eau, l'activité est très faible pour les grandes dispersions de palladium. Elle croît lorsque la dispersion diminue jusqu'à un maximum pour décroître ensuite. Le seul effet de la présence d'eau est d'augmenter l'activité catalytique : les rendements sont semblables pour des temps de contact différents.

A titre de comparaison, la figure 25 présente les performances des différents catalyseurs sélectionnés, qui ont été testés dans les mêmes conditions expérimentales. Les points B et C correspondent respectivement à des catalyseurs contenant 2 et 0,5 % de palladium déposé sur silice à l'aide de solutions acides de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Ils confirment le fait, qu'avec le support de silice, l'activité catalytique est présente pour de faibles dispersions du métal. En outre, ils s'intègrent aux courbes expérimentales présentées sur la même figure. En effet, bien que leur origine soit différente, ils se situent approximativement dans le prolongement de ces courbes, dans la zone de croissance des performances en fonction de la dispersion du palladium.

Par contre, la nature du support a une influence sur les performances catalytiques. En effet, le point A qui caractérise un catalyseur contenant 1,33 % de palladium déposé sur alumine à l'aide d'une solution acide de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, est à comparer avec la courbe fictive en pointillé qui correspond à un catalyseur à 1,33 % de Pd sur silice. Le point A se situe nettement en dehors de cette courbe et montre qu'il existe un domaine où, à dispersions équivalentes en métal, le catalyseur à base de silice est inactif contrairement à celui à base d'alumine.

III. 3. Etude cinétique

Ce paragraphe comporte une première partie consacrée à la cinétique initiale dont l'objectif est l'étude de l'influence des pressions partielles des réactifs ainsi que de la température sur les vitesses de réaction. Nous l'avons effectuée en l'absence et en présence d'eau.

Les effets du temps de contact ainsi que de la vapeur d'eau sur les performances catalytiques à conversions élevées complètent cette étude.

III. 31. Cinétique initiale

L'introduction d'un gaz inerte (hélium ou azote) en plus des trois réactifs A, B et C permet d'étudier tour à tour l'influence de la pression

partielle de chacun des réactifs. En supposant que D_A , D_B , D_C , D_{N_2} et D_T représentent respectivement les débits gazeux des trois réactifs, du gaz inerte et le débit total, on opère de la façon suivante : D_A , D_B et D_T ainsi que la somme $D_C + D_{N_2}$ sont maintenus constants. On fait varier seulement le rapport D_C/D_{N_2} et par conséquent la pression partielle du réactif C sans modifier le temps de contact global.

L'étude est effectuée à faible conversion des réactifs de façon à se placer dans un domaine où l'activité catalytique reste proportionnelle au temps de contact.

Le catalyseur utilisé contient 2 % Pd et 15 % AcONa déposés sur silice. Le dépôt du palladium est fait à l'aide d'une solution acide de $Pd(NO_3)_2$. La température est fixée à 120° C. L'activité du catalyseur reste constante après une période de mise en régime de l'ordre de trois heures, ce qui a permis d'effectuer entièrement l'étude en cinétique initiale sur le même échantillon de catalyseur.

1) Influence de la pression partielle d'acide acétique

La figure 27 présente les résultats concernant la pression partielle d'acide acétique dans les conditions suivantes :

$$\begin{array}{lll} \text{En l'absence d'eau} & P_O = 0,101 \text{ atm.} & \frac{M}{D} = 24 \text{ g mole}^{-1} \text{ h} \\ & P_E = 0,56 \text{ atm.} & \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \text{En présence d'eau} & P_O = 0,06 \text{ atm.} & \frac{M}{D} = 18 \text{ g mole}^{-1} \text{ h} \\ & P_E = 0,42 \text{ atm.} & \end{array}$$

$$P_{H_2O} = 0,20 \text{ atm.}$$

La vitesse de formation de l'acétate de vinyle est sensiblement indépendante de la pression partielle d'acide acétique en l'absence ou en présence d'eau. Il en est de même pour la réaction de formation du gaz carbonique.

Cependant, aussi bien pour l'acétate de vinyle que pour le gaz carbonique, les vitesses de réaction sont plus importantes en présence d'eau.

INFLUENCE DE LA DISPERSION DU PALLADIUM
SUR LE RENDEMENT EN ACETATE DE VINYLE

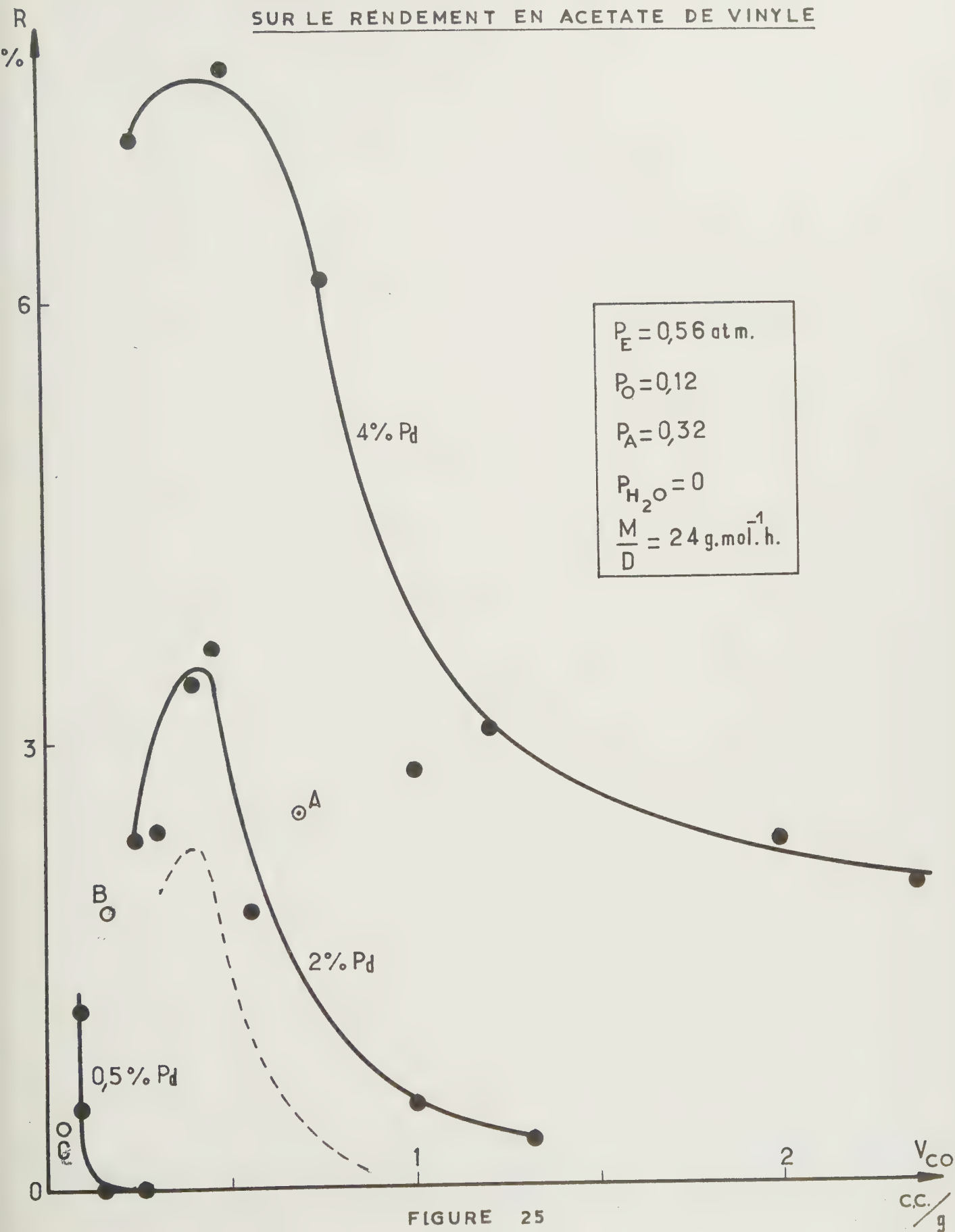


FIGURE 25

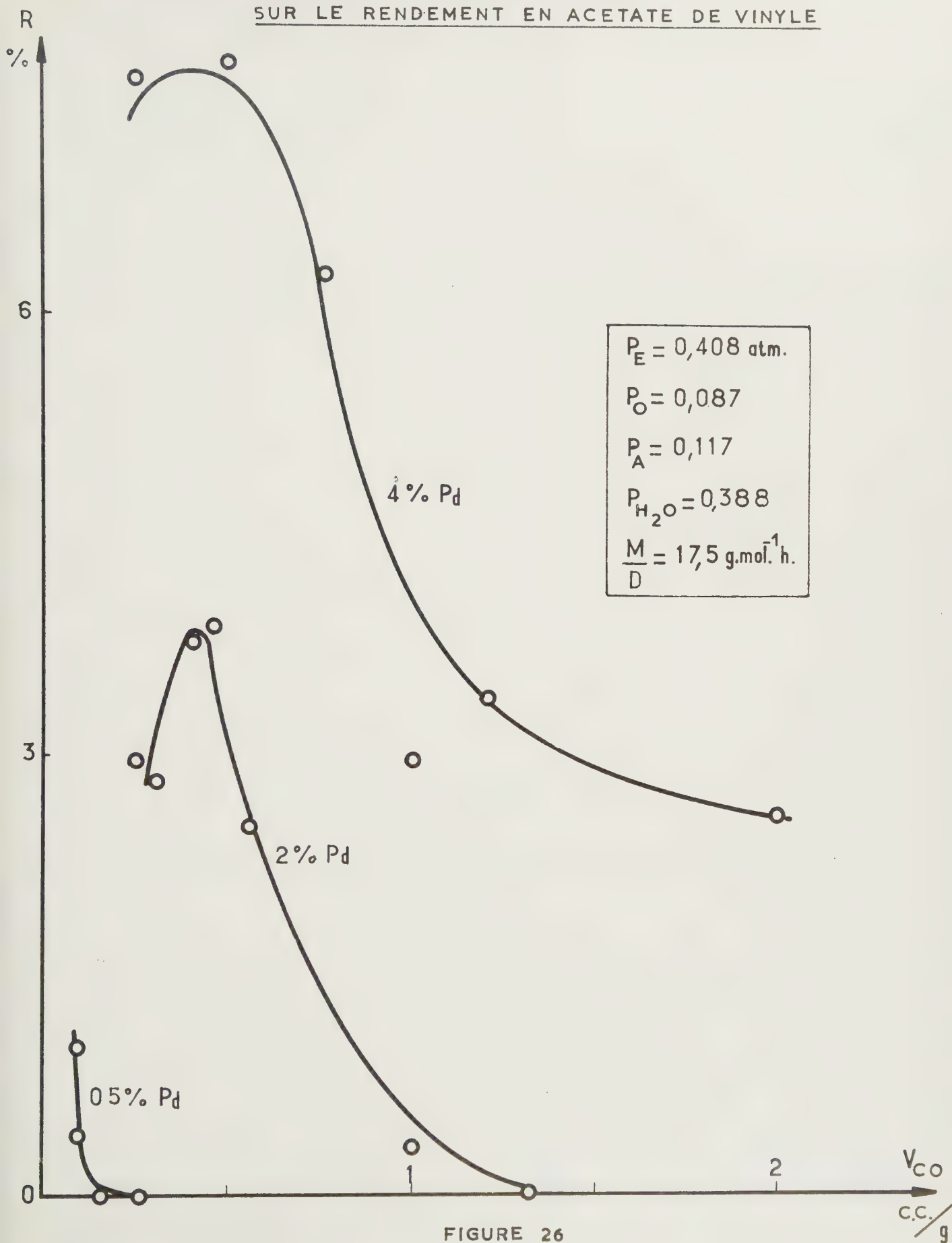


FIGURE 26

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'ACIDE ACETIQUE
SUR LES VITESSES INITIALES DE REACTION

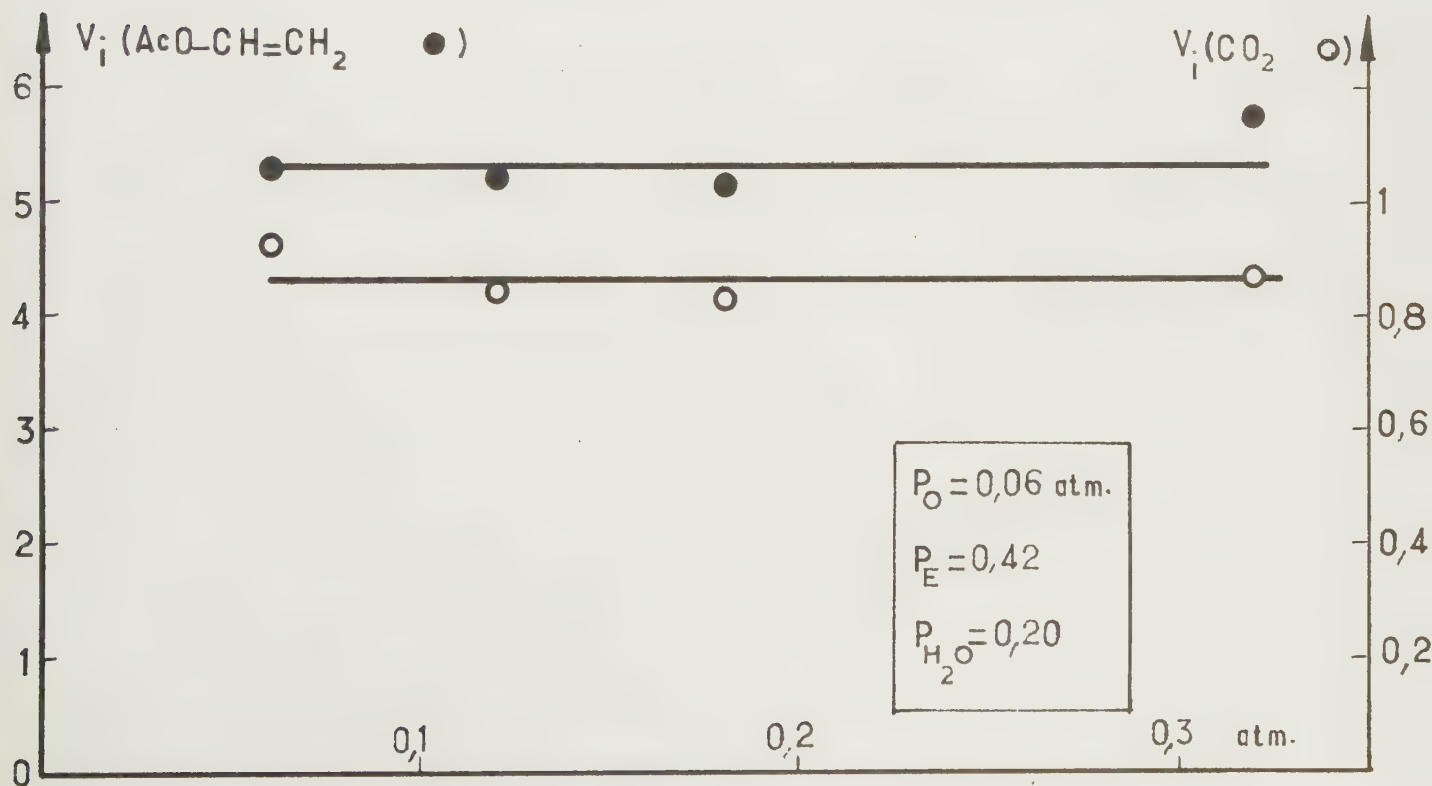
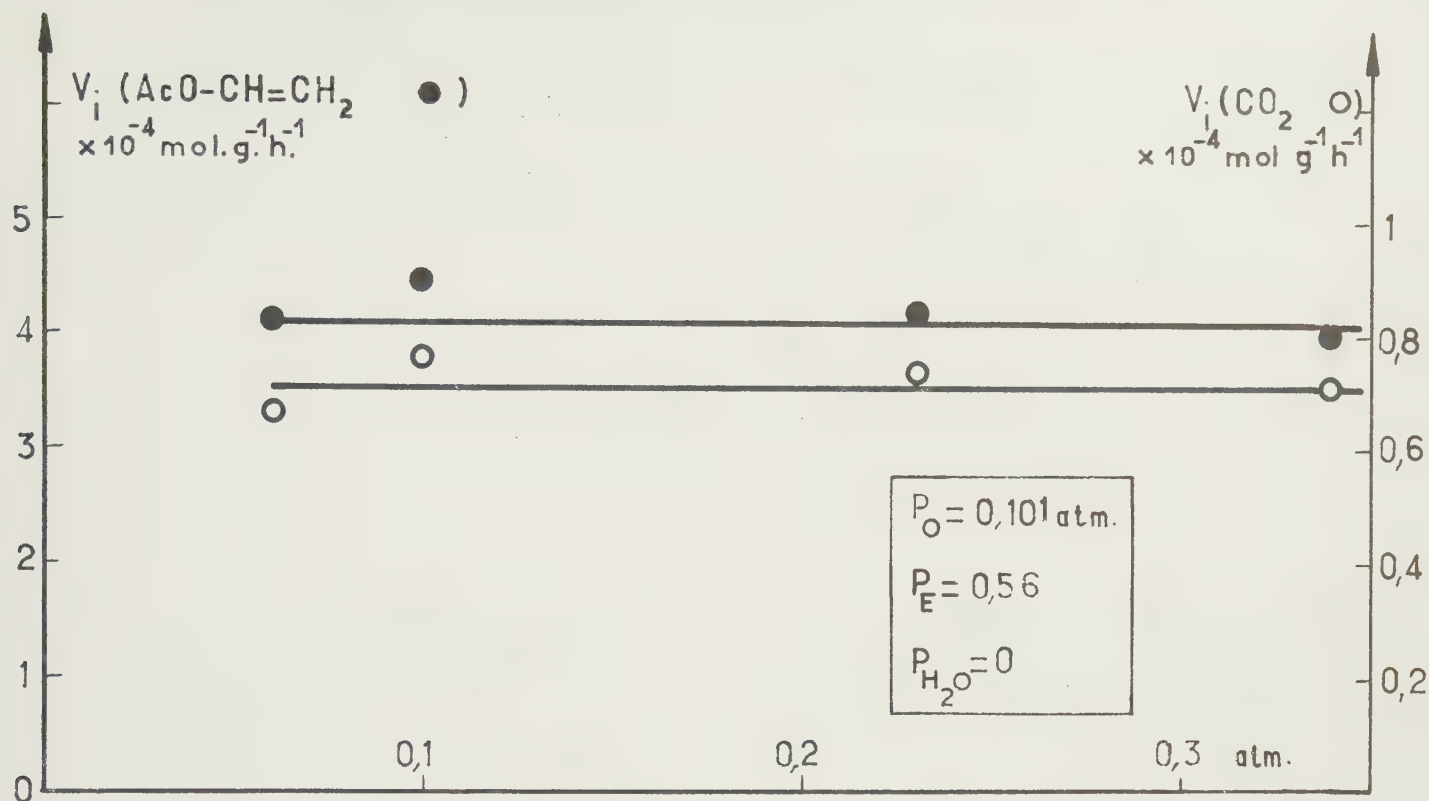


FIGURE 27

2) Influence de la pression partielle d'oxygène

La figure 28 présente l'action de la pression partielle d'oxygène dans les conditions suivantes :

- En l'absence d'eau : $P_A = 0,16 \text{ atm}$
 $P_E = 0,56 \text{ atm}$ $\frac{M}{D} = 24 \text{ g mole}^{-1} \text{ h}$

- En présence d'eau : $P_A = 0,06 \text{ atm}$
 $P_E = 0,42 \text{ atm}$ $\frac{M}{D} = 18 \text{ g mole}^{-1} \text{ h}$
 $P_{H_2O} = 0,20 \text{ atm}$

Pour des pressions partielles d'oxygène variant de 0 à 0,15 atm, la vitesse de formation d'acétate de vinyle augmente progressivement jusqu'à un palier de saturation qui est atteint plus rapidement en présence d'eau. Parallèlement, la vitesse de formation du gaz carbonique augmente avec la pression partielle d'oxygène.

Dans les conditions choisies, la pression partielle d'acide acétique n'est pas la même, en présence et en absence d'eau, mais ce fait n'est pas important car nous avons observé un ordre zéro apparent par rapport à ce réactif.

3) Influence de la pression partielle d'éthylène

L'influence de la pression partielle d'éthylène est présentée dans la figure 29, les conditions expérimentales étant les suivantes :

- En l'absence d'eau : $P_O = 0,15 \text{ atm}$
 $P_A = 0,16 \text{ atm}$ $\frac{M}{D} = 24 \text{ g mole}^{-1} \text{ h}$

- En présence d'eau : $P_O = 0,11 \text{ atm}$
 $P_A = 0,06 \text{ atm}$ $\frac{M}{D} = 18 \text{ g mole}^{-1} \text{ h}$
 $P_{H_2O} = 0,20 \text{ atm}$

La vitesse de formation de l'acétate de vinyle varie linéairement en fonction de la pression partielle d'éthylène tandis que la vitesse de formation du gaz carbonique reste constante ou décroît légèrement quand la pression d'éthylène augmente.

4) Influence de la pression partielle de la vapeur d'eau

Les conditions opératoires sont les suivantes :

$$P_E = 0,42 \text{ atm}$$

$$P_A = 0,12 \text{ atm}$$

$$P_O = 0,06 \text{ atm}$$

$$\frac{M}{D} = 18 \text{ g x mole}^{-1} \text{ x h.}$$

Quand la pression partielle d'eau croît de 0 à 0,4 atm, les vitesses de formation d'acétate de vinyle et de gaz carbonique augmentent parallèlement (figure 30). Cet effet a déjà été signalé lors de l'étude de l'influence des pressions partielles d'acide acétique, d'oxygène et d'éthylène. Par ailleurs, il n'y a pas de formation d'acétaldéhyde contrairement au cas de la réaction effectuée en phase liquide.

La même étude cinétique en présence de vapeur d'eau sur le catalyseur à base d'alumine (1,33 % Pd, - 13 % AcONa) (figure 31) a mis en évidence les points suivants :

- La vitesse de formation d'acétate de vinyle augmente avec la pression partielle d'oxygène jusqu'à un palier de saturation.
- Elle croît linéairement avec la pression partielle d'éthylène.
- Elle est sensiblement indépendante de la pression d'acide acétique.
- La présence d'eau a pour effet d'augmenter la vitesse de formation d'acétate de vinyle.

En conclusion, les influences de chacune des pressions partielles des réactifs ainsi que de la vapeur d'eau sur l'activité catalytique sont semblables pour les catalyseurs à base de silice ou d'alumine.

5) Influence de la température

Le diagramme d'Arrhénius, obtenu en portant le logarithme de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la température en degré Kelvin, permet de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction.

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE
SUR LES VITESSES INITIALES DE REACTION

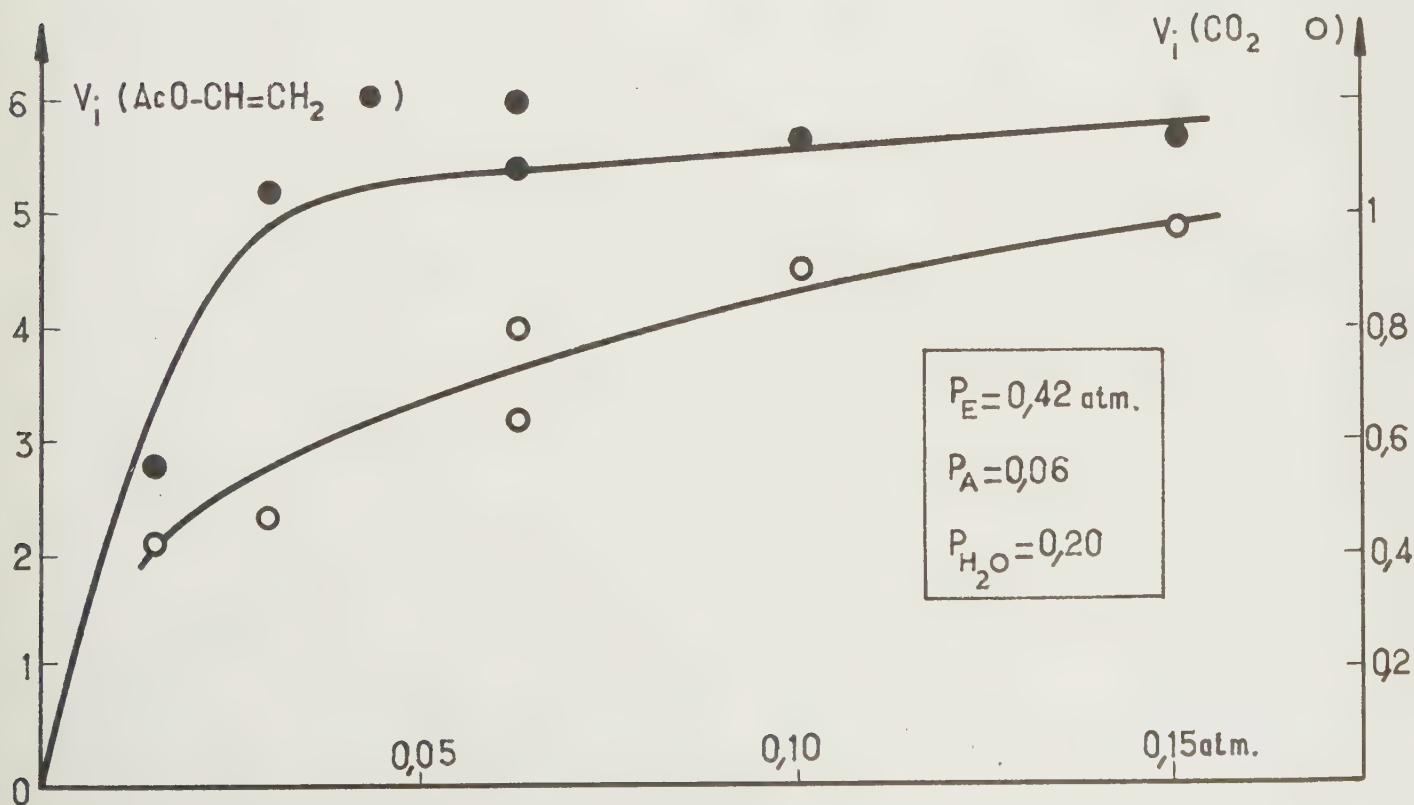
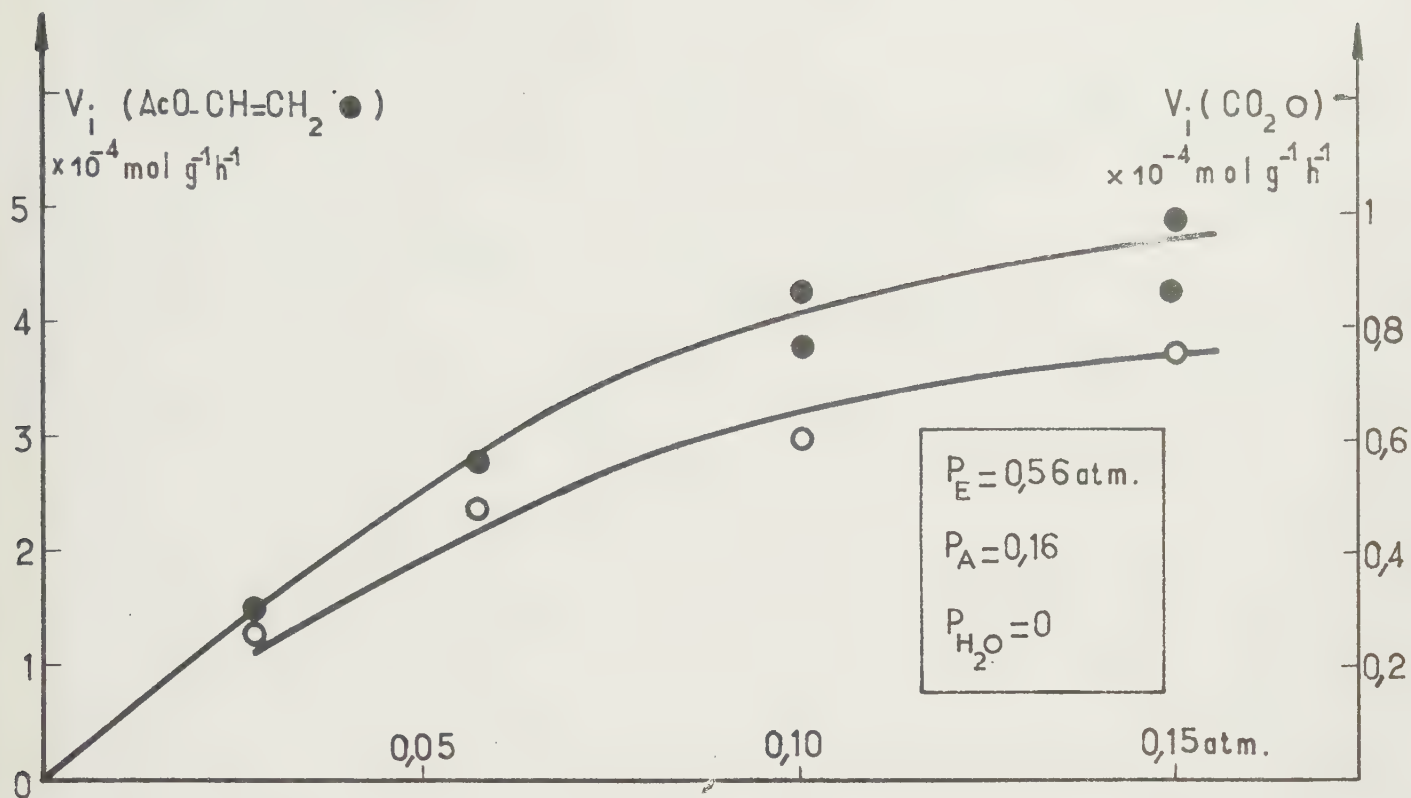


FIGURE 28

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'ETHYLENE
SUR LES VITESSES INITIALES DE REACTION

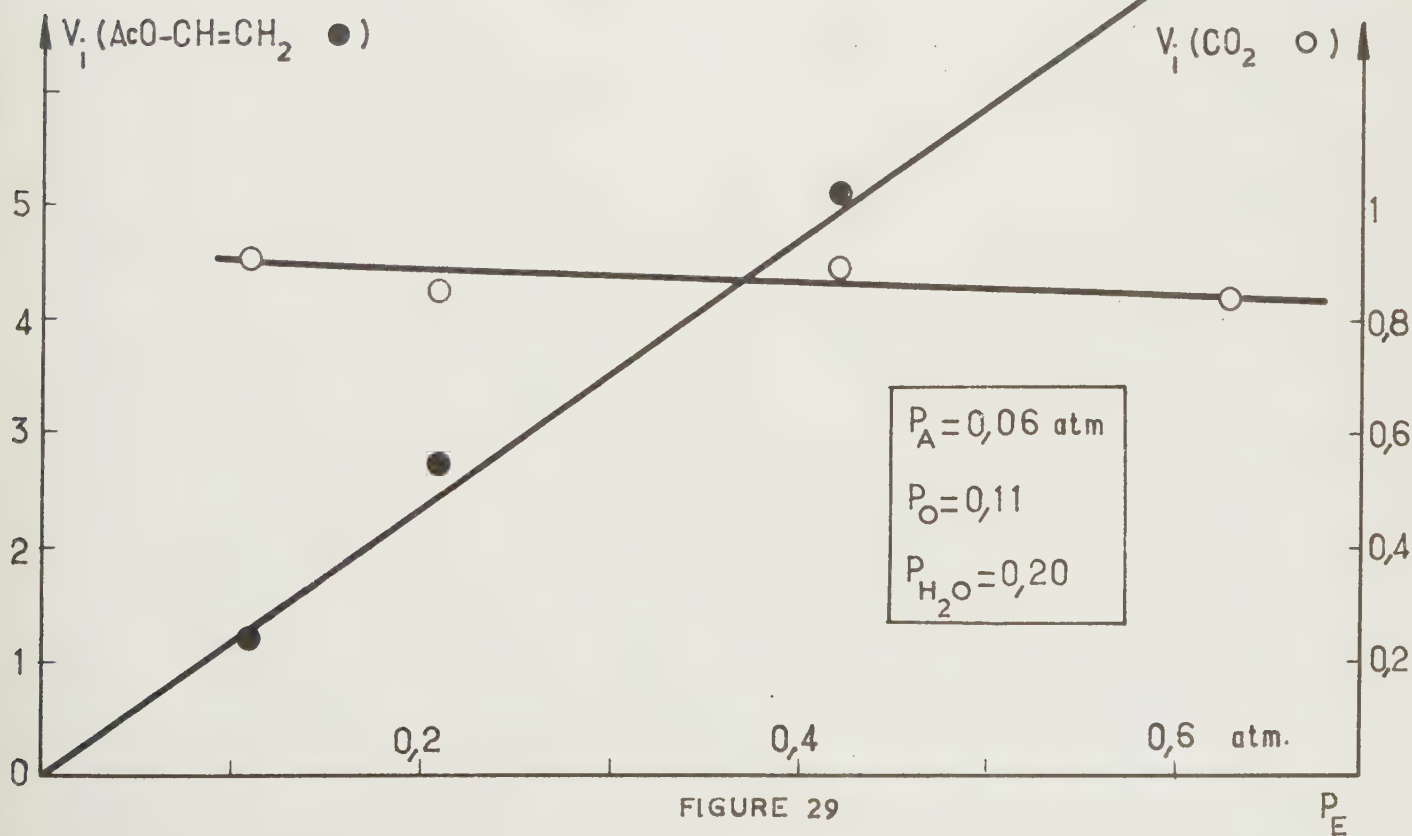
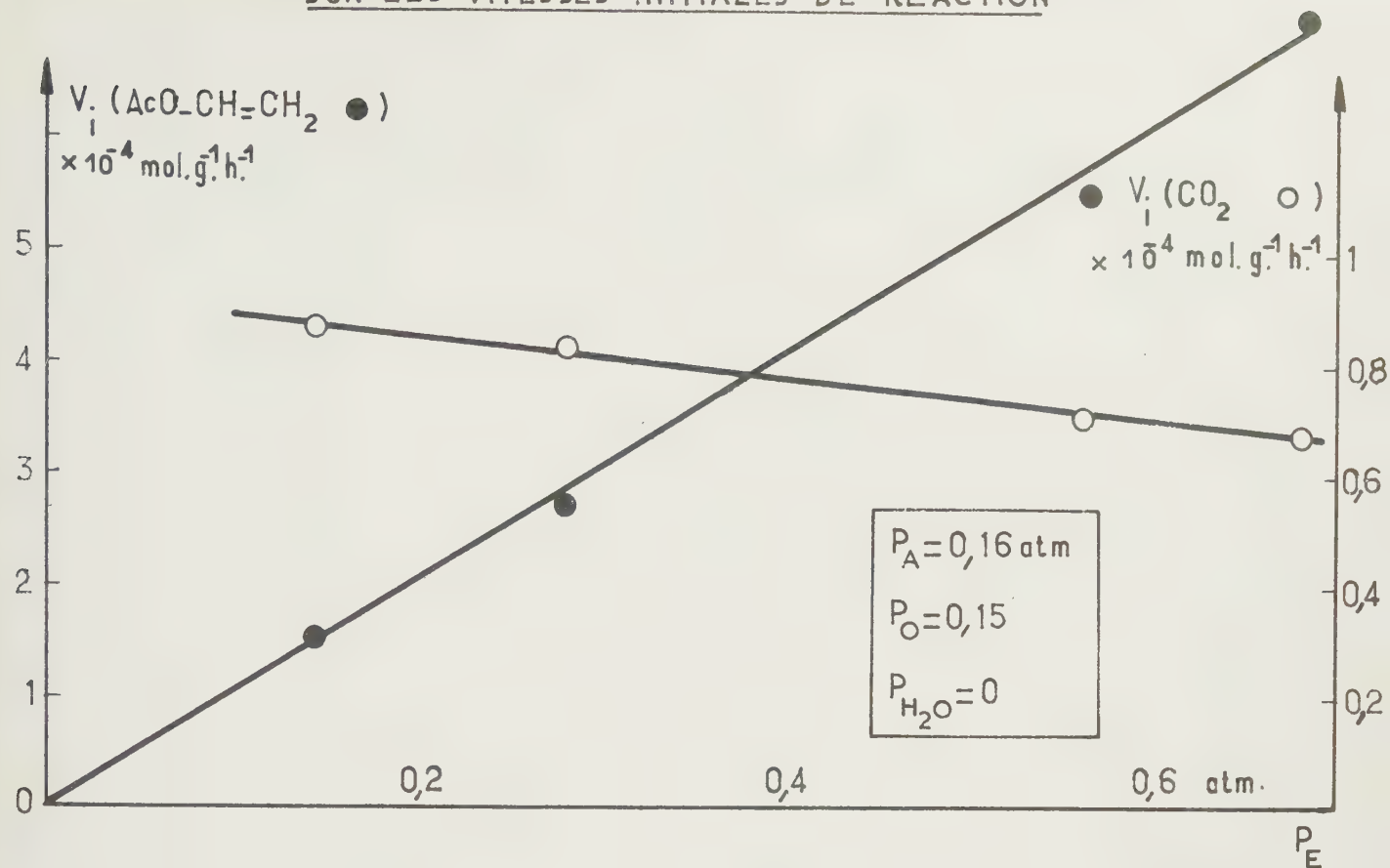


FIGURE 29

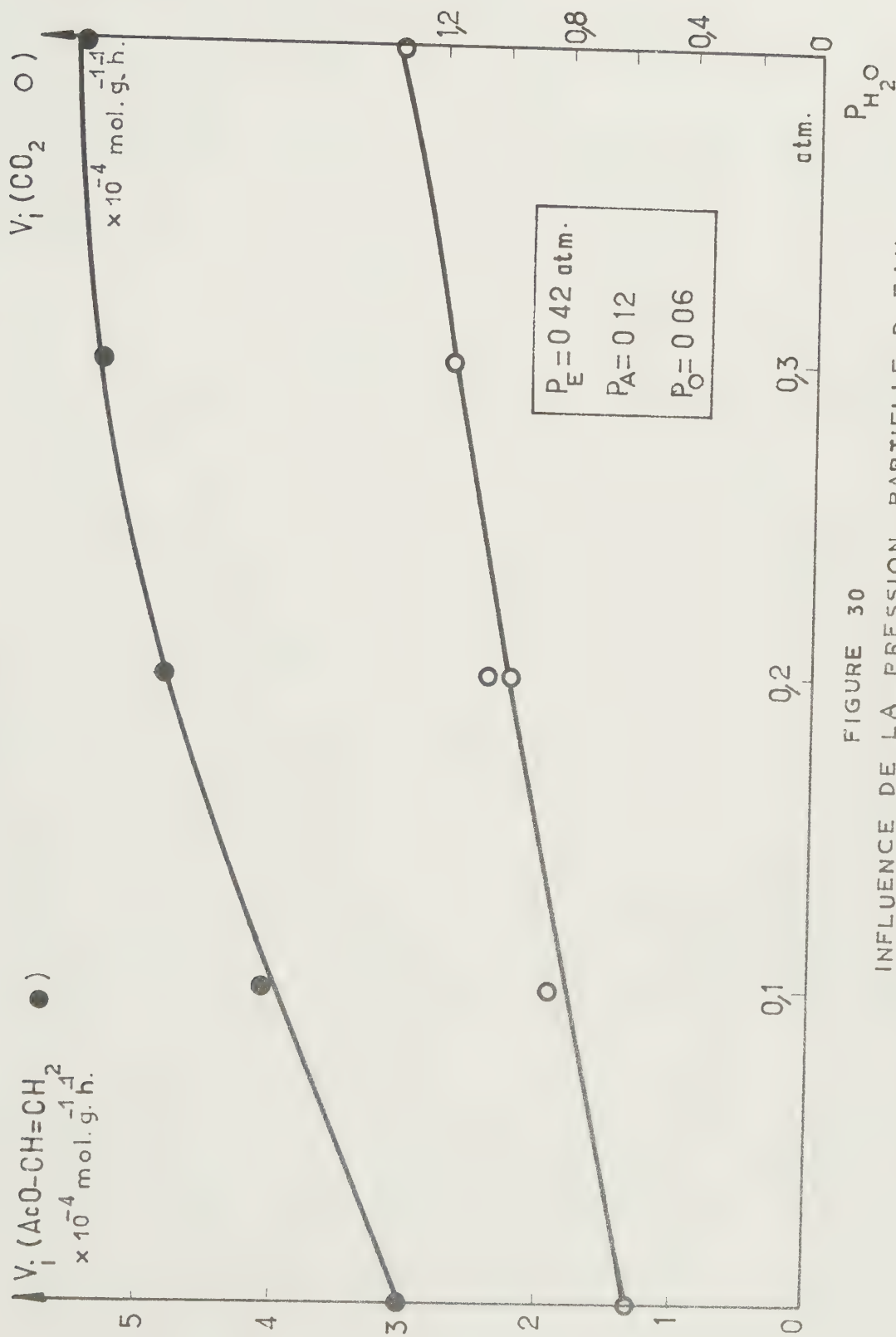
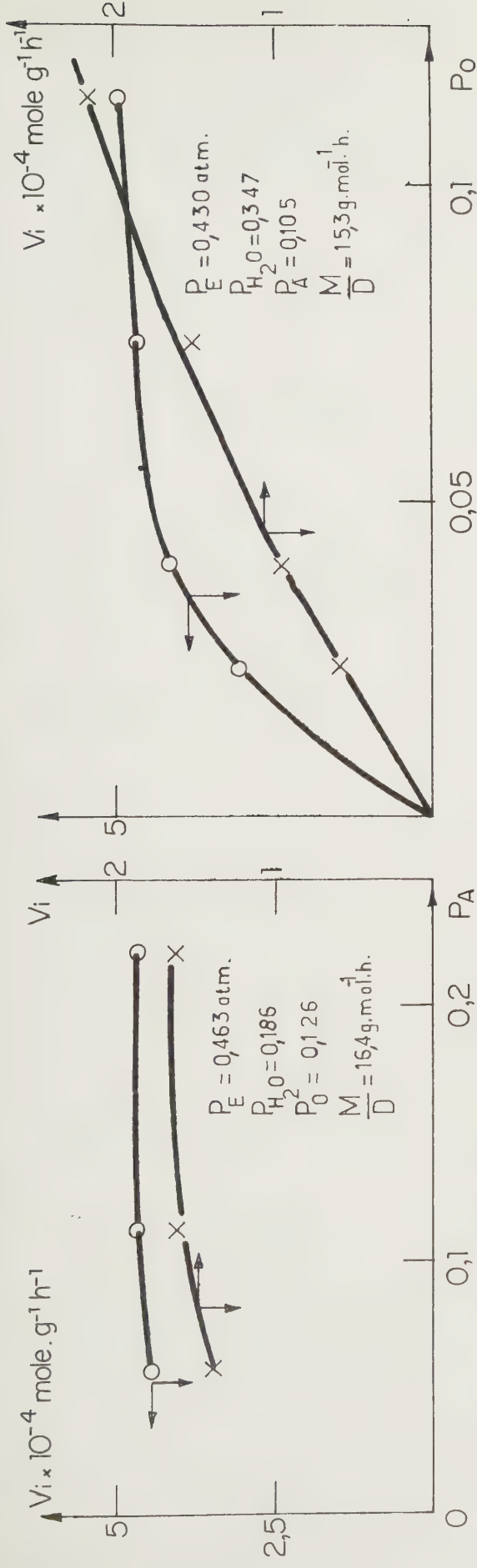
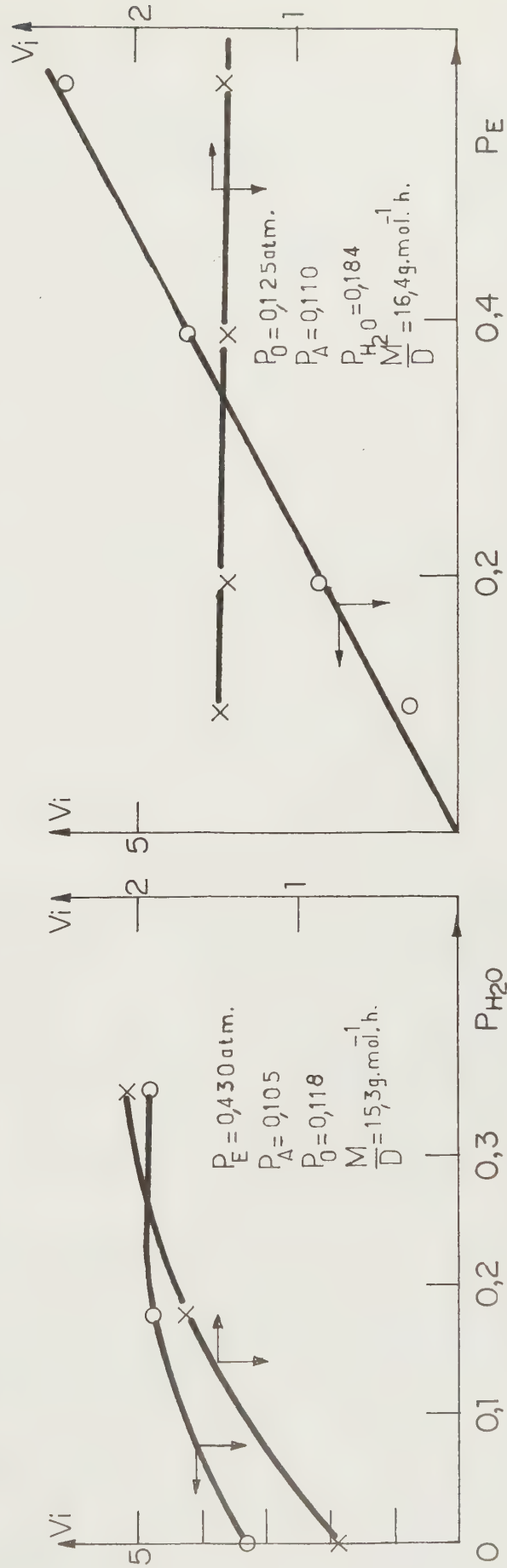


FIGURE 30
 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'EAU
 SUR LES VITESSES INITIALES DE REACTION



INFLUENCE DE P_{CH_3COOH}

INFLUENCE DE P_{O_2}



INFLUENCE DE P_{H_2O}

INFLUENCE DE $P_{C_2H_4}$

Fig.31. CINETIQUE INITIALE SUR CATALYSEUR A BASE D'ALUMINE

O $CH_3-COO-CH=CH_2$
 X CO_2

$T^\circ C = 120$

La figure 32 présente les résultats obtenus avec le catalyseur à base d'alumine en présence de vapeur d'eau. Les énergies d'activation des réactions de formation de l'acétate de vinyle et du gaz carbonique sont respectivement :

$$\begin{array}{ll} P_A = 0,138 \text{ atm} \\ E_A = 7,3 \text{ Kcal} \pm 1,5 \text{ Kcal} & P_E = 0,52 \text{ atm} \\ E_{CO_2} = 20,1 \text{ Kcal} \pm 2 \text{ Kcal} & P_O = 0,142 \text{ atm} \\ & P_{H_2O} = 0,20 \text{ atm} \end{array}$$

L'énergie d'activation apparente de la réaction de formation d'acétate de vinyle est la même en absence et en présence de vapeur d'eau, quelle que soit la nature du support (silice ou alumine). Quant à la formation de CO_2 , elle suit la même loi en absence et en présence de vapeur d'eau.

Le fait d'obtenir des énergies d'activation aussi différentes pour les réactions de formation de l'acétate de vinyle et du gaz carbonique, suggère l'existence de deux réactions parallèles comme le laissait aussi prévoir les résultats obtenus lors de l'influence de la pression partielle d'éthylène.

La valeur de l'énergie d'activation de la réaction de combustion de l'éthylène ($C_2H_4 + 3 O_2 \longrightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$) en l'absence d'acide acétique est égale à celle obtenue pour la formation de CO_2 lorsque l'acide acétique est présent. Le gaz carbonique semble donc provenir essentiellement de la combustion de l'éthylène. Cette hypothèse est confirmée par les expériences effectuées à fortes conversions en acide acétique, pour lesquelles la précision des mesures permet d'obtenir la conversion en acide acétique. A température inférieure à 120° , l'acide acétique consommé est entièrement transformé en acétate de vinyle dans les limites de précision des mesures. Ceci montre que la dégradation pouvant provenir de l'acide acétique et de l'acétate de vinyle est négligeable dans les conditions choisies.

III. 32. Influence du temps de contact

Elle a été obtenue en augmentant la masse de catalyseur à débit total constant. Le catalyseur contient 2 % Pd et 15 % AcONa sur silice. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

$$P_E = 0,715 \text{ atm}$$

$$P_A = 0,159 \text{ atm}$$

$$P_O = 0,129 \text{ atm}$$

$$\frac{M}{D} \text{ varie de } 0 \text{ à } 100$$

Tableau 19

INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT
SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES

M/D	$R_{C_2H_4}$	S	$C_{C_2H_4}$	C_{O_2}
10	1,7	91	1,87	7,5
30	5,2	90	5,78	24
50	7,5	87,5	8,6	38,8
70	9	83	10,8	56
100	10	82	12,2	64

Pour $M/D < 30$, le rendement en acétate de vinyle est sensiblement une fonction linéaire du temps de contact, ce qui met en évidence une action négligeable des produits de la réaction.

Pour les valeurs supérieures, l'accroissement de M/D provoque une augmentation des performances de plus en plus faible. Cependant, la courbe ne présente pas de maximum dans le domaine étudié (figure 33).

Il est facile de vérifier que les résultats de cinétique initiale (paragraphe III.31) ont été obtenus dans la zone de linéarité des performances en fonction du temps de contact.

La variation de la pression partielle d'éthylène reste faible à cause du grand excès d'éthylène introduit. Il y a dégénérescence d'ordre. Quant à l'acide acétique, sa conversion ne dépasse pas 50 % pour les plus hautes performances cités. Si on se réfère aux courbes de cinétique initiale, la pression partielle d'acide acétique se situe encore dans le domaine d'ordre

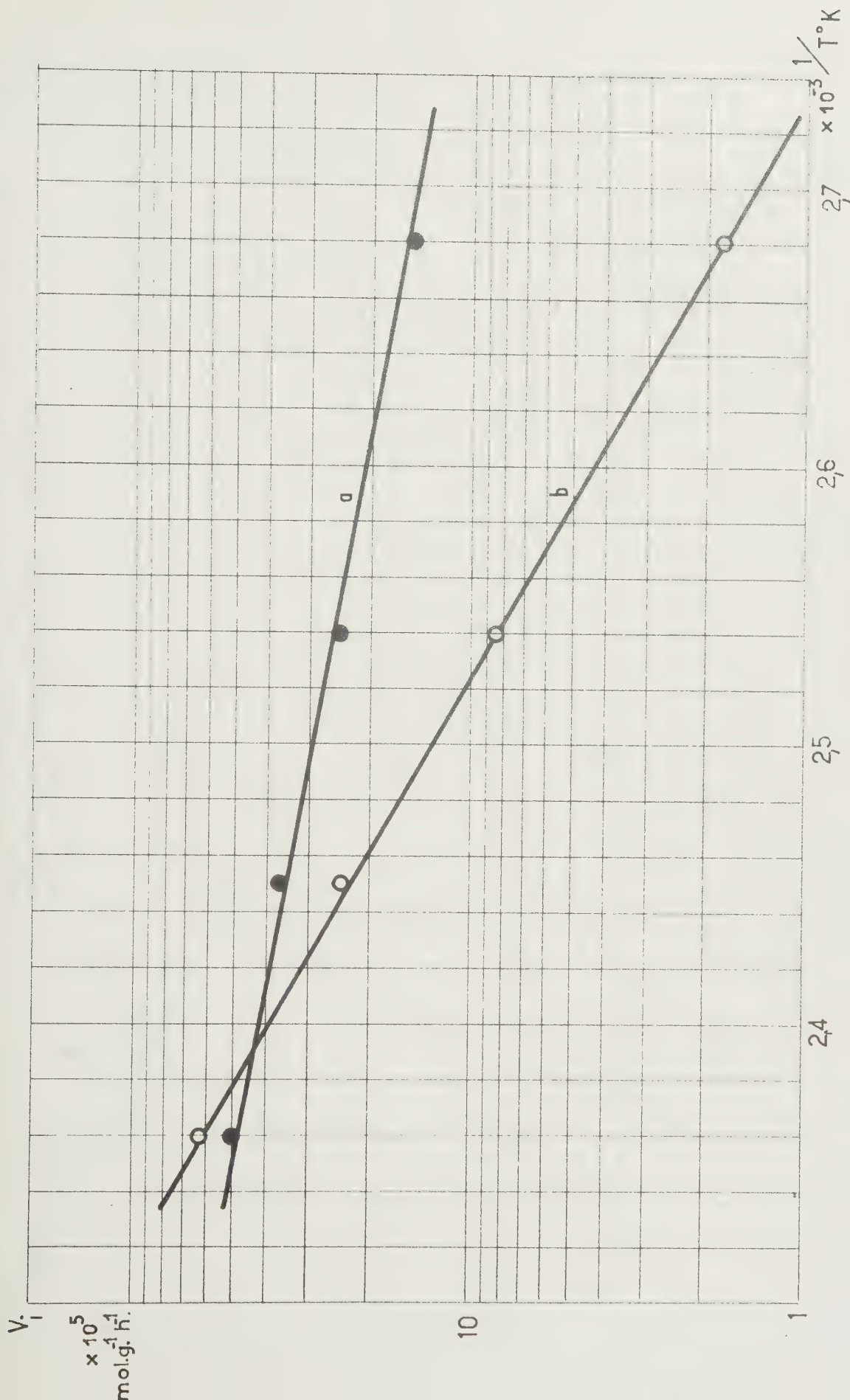


FIGURE 32

DETERMINATION DES ENERGIES D ACTIVATION DES REACTIONS DE FORMATION
 DE (a) AcO-CH=CH_2 ET (b) CO_2

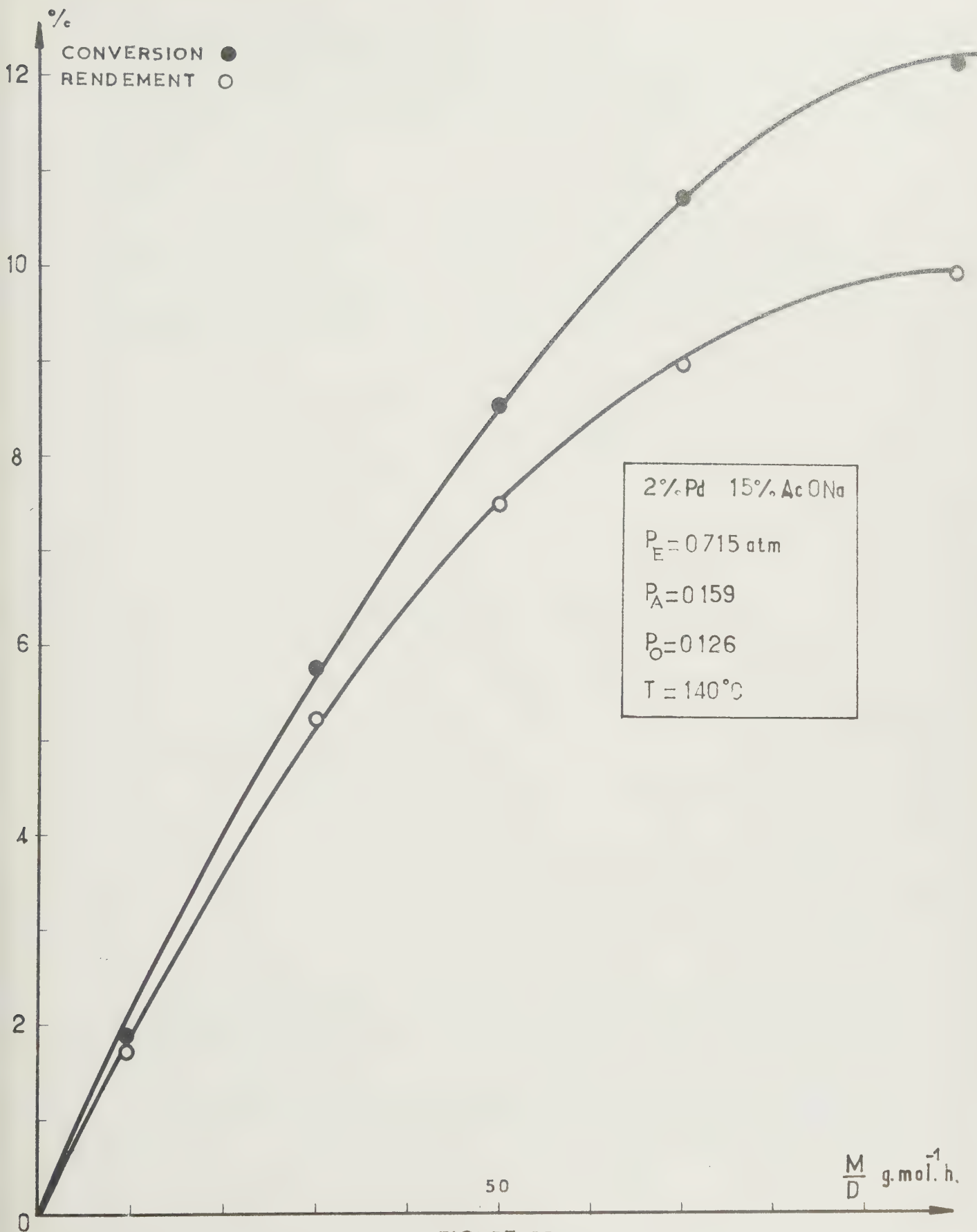


FIGURE 33
INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

zéro. Par contre, il n'en est plus de même pour l'oxygène dont la consommation est importante (tableau 19) et qui serait au moins en grande partie, sinon totalement, responsable du manque de linéarité des performances en fonction du temps de contact. Autrement dit, on mesurerait l'ordre courant par rapport à l'oxygène.

III.33. Influence de la pression partielle d'eau

Les pressions partielles d'acide acétique, oxygène et éthylène sont identiques d'une expérience à l'autre. Seule varie la pression de vapeur d'eau par effet de dilution avec l'azote, le débit total restant constant. Les conditions opératoires sont les suivantes :

$$P_E = 0,42 \text{ atm}$$

$$P_O = 0,06 \text{ atm}$$

$$P_A = 0,12 \text{ atm}$$

$$\frac{M}{D} = 36 \text{ g.mole}^{-1}\text{h.}$$

$$T = 140^\circ \text{ C}$$

Tableau 20

INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES

P_{H_2O}	R	S	$C_{C_2H_4}$	C_{O_2}	C_{CH_3COOH}
0	4,15	83	5	34	14
0,1	5,75	85	6,8	39	20
0,2	7,2	85	8,45	50	25,5
0,4	7,8	83	9,4	55	27

Les performances catalytiques augmentent avec la pression partielle d'eau (Tableau 20 et figure 34), les sélectivités restant sensiblement constantes.

Malgré les conversions élevées en oxygène et acide acétique, la comparaison avec les courbes de cinétique initiale montre que l'on reste

dans le domaine d'ordre zéro apparent par rapport à ces deux réactifs. Quant à la conversion de l'éthylène, elle reste toujours faible. L'augmentation des performances en fonction de la pression partielle d'eau est tout à fait semblable à celle obtenue en cinétique initiale, ce qui confirme que l'action des produits de la réaction est négligeable dans les conditions choisies.

III.4. Interaction du support avec l'acide acétique et l'eau

Pour sa mise en évidence, l'appareillage utilisé comporte une colonne de chromatographie remplie des supports d'alumine ou de silice qui ont servi à l'élaboration des catalyseurs. A la sortie est disposée une cellule à conductibilité thermique reliée à un enregistreur. L'ensemble est maintenue à 140° C. L'hélium est utilisé comme gaz porteur (60 cc/mn). Les masses de support dans la colonne sont de 1 g et les injections d'acide acétique et eau (10 μ l) sont faites à l'entrée de la colonne, dans un vaporisateur. Nous avons vérifié que la vaporisation des liquides injectés était très rapide.

Les temps de rétention de l'eau et de l'acide acétique sont importants, le second l'étant plus que le premier, quelle que soit la nature du support : alumine ou silice. En conséquence, il existe une interaction entre le support et les deux produits, l'interaction avec l'acide acétique étant plus importante qu'avec l'eau.

Les pics enregistrés présentent une trainée importante après leurs maximums, ce qui signifie que la désorption des produits est lente.

Aucune interaction entre les supports et les réactifs gazeux ; oxygène et éthylène, n'est détectée.

III.5. Discussion des résultats

III.51. Effet du support

L'examen de l'activité catalytique en fonction de la dispersion du palladium à la surface de la silice (figures 24 et 25) révèle l'effet néfaste d'une bonne dispersion. Malgré la diminution considérable du Pd superficiel (mesuré par CO) quand la dimension des cristallites augmente, le nombre de sites catalytiques, effectivement actifs, croît avec la dimension de ces cristallites. Sur la quantité de métal déposé sur le support, seule une très faible fraction est responsable de la synthèse de l'acétate de vinyle.

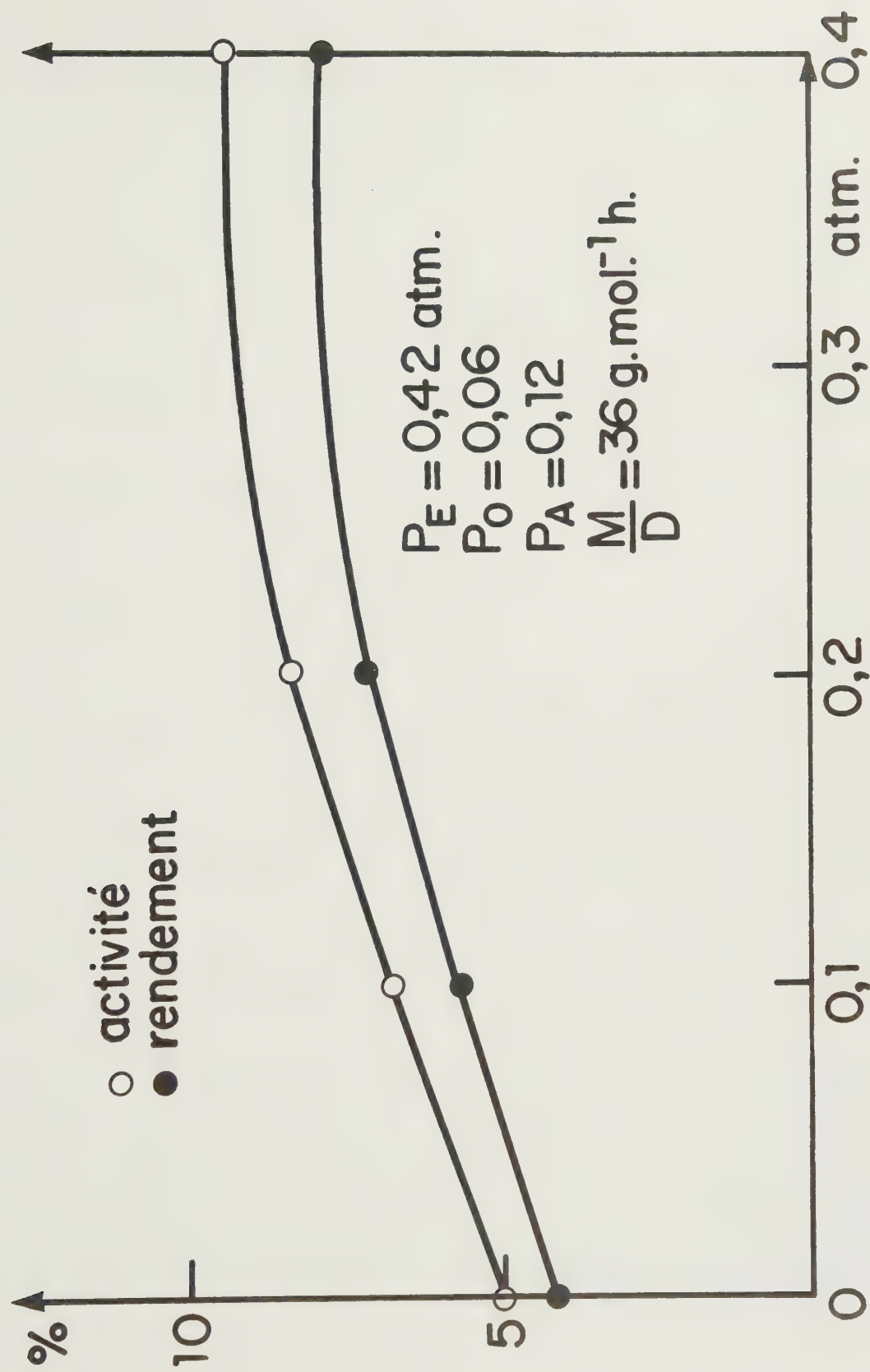


FIGURE 34
 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'EAU
 SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES

Une interprétation de ce fait consiste à dire que l'état métallique du palladium, qui serait nécessaire pour l'apparition de l'activité catalytique, n'est pas atteinte pour les fortes dispersions de métal. Cependant, les expériences faites avec le catalyseur à base d'alumine montrent qu'il est possible d'obtenir des activités catalytiques convenables avec une dispersion de palladium plus importante que celle qu'exige les catalyseurs à base de silice. Il existe un domaine où, à dispersion égale, le catalyseur à base de silice est inactif à l'opposé du catalyseur à base d'alumine. Ainsi, la nature du support doit être prise en considération pour expliquer ce phénomène. Son influence peut s'exercer au moins de deux manières différentes :

- soit par modification des propriétés du palladium lui-même à cause d'une interaction avec le support, cette interaction solide-solide différenciant nettement l'alumine de la silice,
- soit par l'intervention des propriétés d'adsorption des supports vis à vis de l'acide acétique et l'eau.

Nous allons examiner ces deux possibilités.

1) Interaction solide-solide. Corrélation "palladium soluble"-activité

Au niveau de la préparation des catalyseurs, la caractérisation chimique à l'aide de solutions de chlorure stanneux dissous dans l'alcool éthylique montre que la fraction de "palladium soluble," dans le cas du catalyseur à base de silice, décroît quand la dispersion du métal diminue (figures 19 et 20). Dans le cas du catalyseur à base d'alumine, il n'existe pratiquement pas de "palladium soluble" malgré une bonne dispersion. Ces faits mettent en évidence un comportement support-palladium différent selon la nature du support.

L'activité catalytique est importante lorsque la fraction de palladium soluble est faible pour les deux types de supports. A priori, elle semble donc liée au caractère métallique du palladium.

Cependant, quantitativement, cette corrélation est mise en défaut. Dans le cas du catalyseur à base de silice, les cristallites de palladium sont constitués de deux entités distinctes : l'une soluble et l'autre insoluble dans les solutions de chlorure stanneux dans l'alcool. Du fait que la fraction soluble augmente quand la dimension des cristallites diminue, il est probable qu'elle correspond à des atomes de palladium en contact direct avec le support, la partie insoluble caractérisant le restant du cristallite. Connaissant la fraction de palladium soluble, que l'on peut

supposer inactive, il est facile d'en déduire la fraction de palladium métallique qui varie approximativement entre 100 et 50 % lorsque la dispersion augmente. Si l'on rapporte l'activité catalytique, non pas au palladium total engagé dans les expériences, mais à la fraction de palladium "métallique" non soluble, on constate que, malgré cette correction, les performances diminuent lorsque la dispersion devient plus importante. Il n'est alors pas possible de définir une activité spécifique et d'expliquer quantitativement l'effet néfaste de la dispersion sur l'activité catalytique.

2) Intervention des propriétés d'adsorption des supports

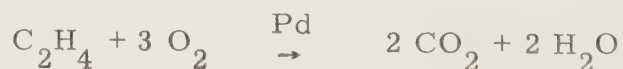
Nous avons vu (paragraphe III.4) que l'acide acétique et l'eau étaient fortement adsorbés à la surface des supports de silice ou d'alumine à la température de 140° C. On ne peut pas invoquer une condensation capillaire, dans les conditions choisies. Cette adsorption semble due aux propriétés chimiques des supports. Pendant la réaction catalytique, il est possible que la présence d'acide acétique ainsi que d'acétate de sodium à la surface des supports soit responsable de l'effet néfaste de la dispersion, car le palladium finement dispersé ne serait plus accessible par les réactifs gazeux tels que l'oxygène et l'éthylène. Dans le cas de l'alumine, cette sorte d'inhibition serait absente ou beaucoup moins importante du fait d'une adsorption plus faible d'acide acétique ou d'eau.

III.52. Détermination de l'équation cinétique à partir du mécanisme proposé

Mis à part l'effet du support, les résultats cinétiques obtenus avec les catalyseurs à base de silice ou d'alumine sont semblables, ce qui permet de donner une interprétation commune.

Le mécanisme proposé suppose l'existence de deux réactions parallèles :

- la première est la combustion directe de l'éthylène catalysé par le palladium métallique :



- la seconde est la synthèse de l'acétate de vinyle dont nous allons essayer de déterminer le mécanisme. L'expérience directe montre que

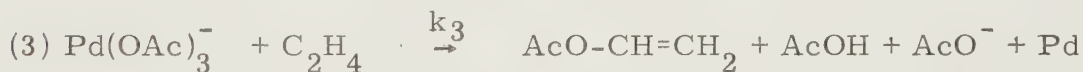
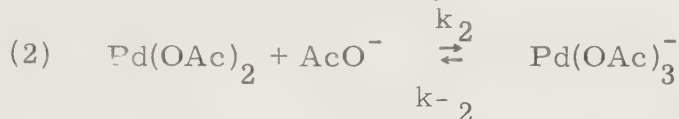
l'acétate de vinyle peut être obtenu à l'aide de palladium métallique en deux étapes : la première est l'oxydation du palladium métallique en acétate de palladium. Si un catalyseur contenant uniquement du palladium métallique déposé sur silice est immergé dans de l'acide acétique bouillant, il se forme de l'acétate de palladium en solution sous courant d'oxygène. Sous atmosphère inerte, aucune réaction n'a lieu. Ce résultat a déjà été observé (5) dans le cas du palladium métallique seul. La seconde étape est la réaction de l'éthylène sur l'acétate de palladium précédemment formé. Elle conduit à la formation d'acétate de vinyle avec précipitation simultanée de palladium métallique. Cette seconde étape requiert la présence d'acétate de sodium qui accélère considérablement la vitesse de réaction (3).

Du fait de la présence de la présence acétique ainsi que d'acétate de sodium à la surface du catalyseur, nous avons adopté les étapes réactionnelles suivantes pour expliquer la synthèse de l'acétate de vinyle et établir l'équation cinétique :

1) Oxydation du palladium métallique



2) Synthèse de l'acétate de vinyle



k_1 , k_2 , k_{-2} , k_3 représentent les constantes de vitesses de chacune des réactions.

K_2 est la constante thermodynamique de l'équilibre (2)

Les calculs sont basés sur les hypothèses suivantes :

- Les étapes élémentaires de la réaction (1) ne sont pas connues. Cependant, compte tenu de la forte adsorption de l'acide acétique sur le support, on suppose que le support reste constamment saturé en ce réactif (adsorption physique) et que si les molécules chimisorbées proviennent de l'adsorption physique, la chimisorption ne varie pas avec la pression partielle d'acide acétique. Ceci nous permet d'écrire :

$$v_1 = k_1 \left[\text{Pd} \right]_{\text{libre}} P_{\text{O}_2}^n$$

- L'équilibre (2) est réalisé quelles que soient les conditions expérimentales.

- La réaction (3) est l'étape limitative

$$d \frac{[A.V.]}{dt} = k_3 [\text{Pd}(\text{OAc})_3^-] P_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

L'équation de bilan sur le palladium superficiel permet d'écrire :

$$(a) \quad \left[\begin{array}{c} \text{Pd} \\ \text{total} \\ \text{accessible} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Pd} \\ \text{libre} \end{array} \right] + [\text{Pd}(\text{OAc})_2] + [\text{Pd}(\text{OAc})_3^-]$$

Le principe de l'état stationnaire appliqué à $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ est exprimé de la façon suivante :

$$(b) \quad k_1 \left[\begin{array}{c} \text{Pd} \\ \text{libre} \end{array} \right] P_{\text{O}_2}^n + k_{-2} [\text{Pd}(\text{OAc})_3^-] = k_2 [\text{Pd}(\text{OAc})_2] [\text{AcO}^-]$$

La constante d'équilibre de la réaction (2) permet d'écrire :

$$(c) \quad K_2 = \frac{[\text{Pd}(\text{OAc})_3^-]}{[\text{Pd}(\text{OAc})_2][\text{AcO}^-]}$$

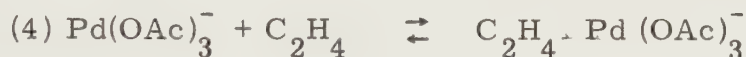
Des précédentes équations, on déduit :

$$\left[\begin{array}{c} \text{Pd} \\ \text{total} \\ \text{accessible} \end{array} \right] = [\text{Pd}(\text{OAc})_3^-] \left[\frac{\frac{k_2}{K_2} - k_{-2}}{k_1 P_{\text{O}_2}^n} + \frac{1}{K_2 [\text{AcO}^-]} + 1 \right]$$

En reportant la valeur de $\text{Pd}(\text{OAc})_3^-$ dans l'expression de vitesse de formation de l'acétate de vinyle, on obtient :

$$(e) V = k_3 \left[\frac{\text{Pd}_{\text{total}}}{\text{accessible}} \right] \frac{K_2 k_1 P_{\text{O}_2}^n P_{\text{C}_2\text{H}_4} [\text{AcO}^-]}{\left(\frac{k_2}{K_2} - k_{-2} \right) K_2 [\text{AcO}^-] + k_1 P_{\text{O}_2}^n + k_1 K_2 P_{\text{O}_2}^n [\text{AcO}^-]}$$

Ce mécanisme suppose que l'éthylène réagit en phase gazeuse sur le complexe $\text{Pd}(\text{OAc})_3^-$. Si une étape d'adsorption a lieu avant la décomposition du complexe formé selon les réactions :



et en supposant que cette dernière étape (5) est limitative, la vitesse devient :

$$v' = k_4 [(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Pd}(\text{OAc})_3^-)]$$

Ainsi, pour le calcul de la vitesse v' , il suffit d'utiliser les expressions semblables à celles écrites auparavant en y ajoutant la constante d'équilibre de la réaction (4). On obtient alors une vitesse v' qui diffère de V uniquement par l'addition d'un terme supplémentaire au dénominateur de la forme

$\frac{AP_{\text{O}_2}^n [\text{AcO}^-] P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{K_2}$, qui n'est pas révélé par les résultats expérimentaux.

C'est la raison pour laquelle l'étape d'adsorption n'a pas été introduite.

III. 53. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Au niveau du catalyseur, les résultats expérimentaux mettent en évidence la nécessité de l'acétate de sodium en plus du palladium. Si les pressions partielles des réactifs sont maintenues constantes, l'équation cinétique (e) se réduit à une expression de la forme :

$$v = \frac{A [Pd] [AcO^-]}{1 + B [AcO^-]}$$

Cette équation rend compte de la variation linéaire des performances avec la teneur en palladium (figure 23) ainsi que de l'allure hyperbolique de l'activité catalytique en fonction de la teneur en acétate de sodium (figure 22), la concentration en AcO^- variant en première approximation parallèlement à la teneur en acétate de sodium déposé sur le catalyseur.

Si les teneurs en acétate de sodium et palladium restent constantes, l'équation cinétique (e) en fonction des pressions partielles des différents réactifs devient :

$$v = K \frac{P_{C_2H_4} P_{O_2}^n}{C + D P_{O_2}^n}$$

La vitesse est proportionnelle à la pression partielle d'éthylène et est indépendante de la pression d'acide acétique. En fonction de la pression partielle d'oxygène, l'expression implique un palier de saturation à fortes pressions. Ces faits sont confirmés par les résultats expérimentaux en l'absence et en présence d'eau. Le diagramme obtenu en portant l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la pression partielle d'oxygène, en l'absence d'eau, est sensiblement une droite, ce qui amène à choisir un ordre 1 par rapport à l'oxygène pour la réaction d'oxydation du palladium (figure 35).

En présence d'eau, les résultats cinétiques sont semblables mais deux faits nouveaux apparaissent :

- La vitesse augmente avec la pression partielle d'eau,
- En fonction de la pression partielle d'oxygène, elle atteint un palier de saturation plus rapidement qu'en absence d'eau.

La cause exacte de ces phénomènes n'est pas connue. L'eau ne semble pas intervenir chimiquement dans les différentes étapes réactionnelles car il n'apparaît pas de produits supplémentaires tels que l'acétaldéhyde. Cependant, l'eau est capable d'interagir avec le support d'une façon moins importante que l'acide acétique. Sa présence peut apporter une modification de la couche adsorbée à la surface du catalyseur et provoquer une augmentation des

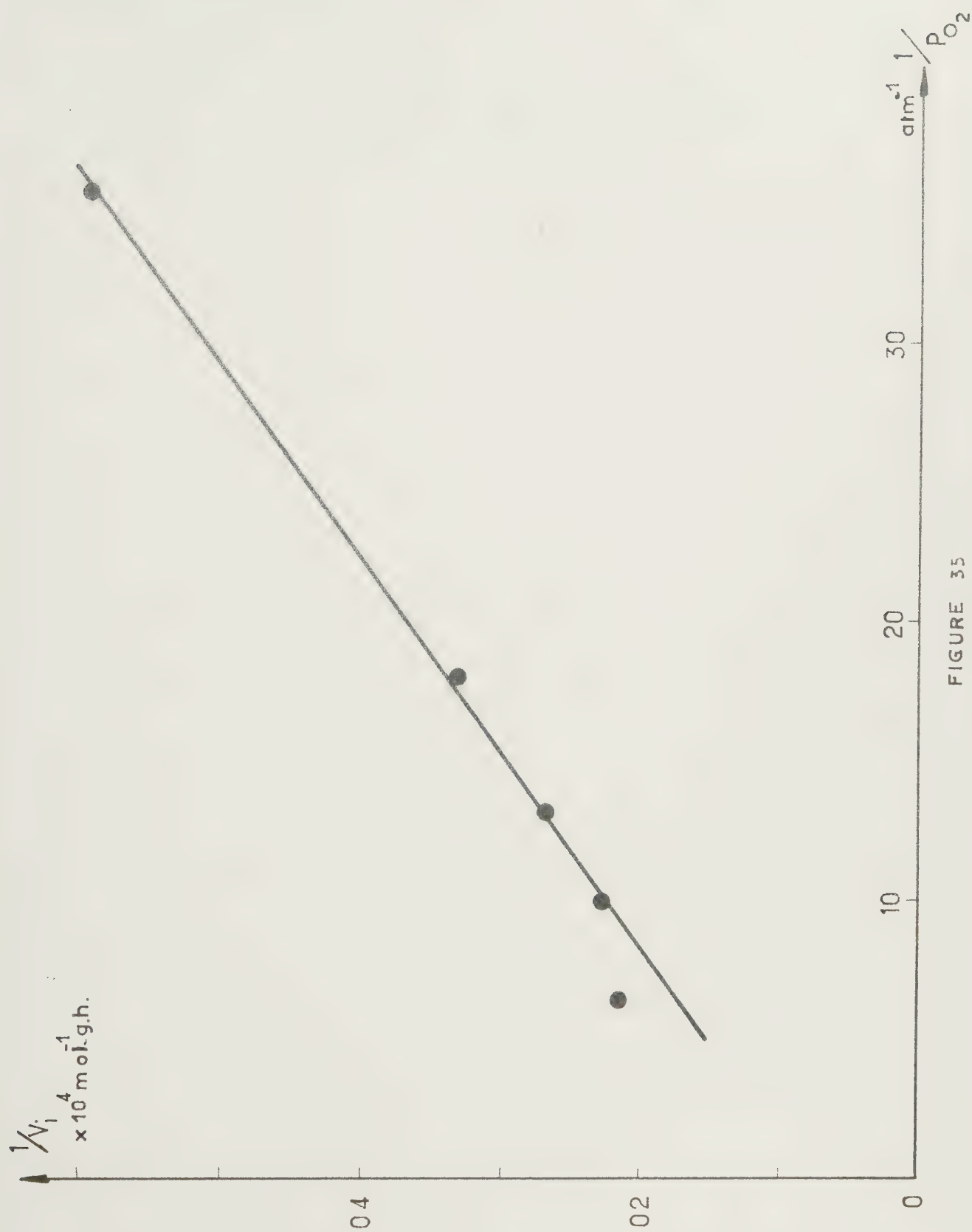


FIGURE 35
DETERMINATION DE L'ORDRE PAR RAPPORT A L'OXYGENE

sites catalytiques actifs, ce qui expliquerait l'accroissement de l'activité catalytique en présence d'eau. Par ailleurs, le fait que la pente initiale de la courbe donnant v_i en fonction de P_{O_2} soit plus grande et que le palier de saturation soit atteint plus rapidement, peut être dû, comme le montre l'équation de vitesse (e), à un accroissement de la constante k_1 . Cela voudrait dire que dans la première étape du mécanisme, la présence d'eau augmenterait la vitesse d'oxydation du palladium.

CONCLUSIONS GENERALES

L'étude de la préparation des catalyseurs, ainsi que leur caractérisation, nous a permis de mettre en évidence l'influence de quelques paramètres essentiels sur la qualité du dépôt :

- Au niveau de l'imprégnation des supports, le choix de la solution d'imprégnation détermine l'apparition ou non de phénomènes d'adsorption. En l'absence de ces phénomènes, le dépôt du palladium s'effectue par simple précipitation des sels métalliques à la surface des supports sans modification chimique (Silice + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ou PdCl_2). Dans l'autre cas, la nature de l'adsorption dépend des propriétés chimiques des supports. Vis-à-vis des solutions des sels de palladium utilisés, la silice se comporte uniquement comme un acide et donne lieu à des échanges cationiques (Silice + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$). L'alumine, quant à elle, possède des propriétés acido-basiques. En tant qu'acide, elle permet aussi l'obtention d'échanges cationiques (Alumine + $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$), et en tant que base donne lieu à des échanges anioniques (Alumine + PdCl_4^{--}) et à des précipitations irréversibles (Alumine + PdCl_2 ou $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$). Quant aux caractéristiques du dépôt, l'expérience montre que l'on obtient de bonnes dispersions métalliques seulement dans le cas d'existence d'interaction support-solution ;

- Par ailleurs, la qualité du dépôt métallique est fortement influencée par la nature des traitements ultérieurs à l'imprégnation. Alors que la réduction directe à l'hydrazine, à température ambiante, fait apparaître, en règle générale, de faibles dispersions métalliques, il nous a été possible, dans le cas du dépôt de palladium sur silice par adsorption de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{++}$, en augmentant la température du traitement de calcination qui précède la réduction, d'obtenir une série de catalyseurs dont la dispersion métallique variait de façon continue dans un large domaine.

Dans le cadre de l'expérimentation catalytique, l'analyse des performances des différents catalyseurs a montré la nécessité de la présence d'acétate de sodium en plus du palladium à la surface des supports. Par ailleurs, une augmentation trop importante de la dispersion du métal sur le support de silice a un effet néfaste sur l'activité catalytique.

L'étude en cinétique initiale a permis de préciser les ordres apparents de réaction par rapport aux différents réactifs, en l'absence et en présence d'eau : ordre 1 par rapport à l'éthylène, ordre 0 par rapport à l'acide acétique, et ordre apparent variant de 1 à 0 par rapport à l'oxygène pour des pressions partielles croissantes. Les essais à plus fortes conversions laissent prévoir une action négligeable des produits de la réaction sur les performances.

Dans les conditions opératoires choisies, l'expérience montre que l'acide acétique interagit avec les supports de silice et d'alumine, ce qui a pour effet de maintenir une forte concentration d'acide au contact du catalyseur et d'expliquer, en particulier, l'ordre zéro par rapport à ce réactif.

Ces résultats nous ont permis de proposer un mécanisme de synthèse de l'acétate de vinyle faisant intervenir deux étapes :

- Oxydation du Pd^0 en Pd^{II}
- Réduction du Pd^{II} en Pd^0 par l'éthylène avec formation simultanée d'acétate de vinyle.

Ce mécanisme est supporté par le fait qu'il est possible d'effectuer ces deux étapes séparément, par l'expérience directe. En outre, il permet de rendre compte des résultats obtenus au cours de l'expérimentation cinétique.

En conclusion, mise à part l'influence spécifique de l'eau en phase vapeur, les étapes réactionnelles invoquées semblent indiquer que la synthèse de l'acétate de vinyle en phase gazeuse, s'effectue par un mécanisme voisin de celui admis en phase liquide.

BIBLIOGRAPHIE

1. SMIDT (J.), HAFNER (W.), JIRA (R.), SEDLEMEIER (J.), SEIBER (R.), RULTINGER (R.) et KOJER (H). - *Angew. Chem.* 71, 176, (1959).
2. Par exemple AGUILO (A.). - *Adv. Organometallic Chem.* 5, 231, (1967).
3. MOISEEV (I. I.), VARGAFTIK (M. N.) et SYRKIN (Ya. K.). - *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 133, 377 (1960).
4. Brit. Pat. 1003 499 (1962).
5. VAN-HELDEN (R.), KOHLL (C. F.) MEDEMA (D.), VERBERG (G.) et JONKHOFF (T.). - *Rec. Trav. Chim.* 87, 961 (1968).
6. BELOV (A. P.), MOISEEV (I. I.) et UVAROVA (N. G.). - *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R., Serkhim*, 2 224 (1965).
7. CLARK (D.), HAYDEN (P.) et SMITH (R. D.). - *Discussions of the Faraday Society* 46, 98 (1968).
8. KHOLL (C. F.) et VAN-HELDEN (R.). - *Rec. Trav. Chim.*, 86, 193 (1967).
9. CLEMENT (W. H.) et SELWITZ (C. H.). - *Tetrahedron Letters*, 1 081, (1962).
10. SMIDT (J.), HAFNER (W.), JIRA (R.), SIEBER (R.), SELDMEIER (J.) et SABEL (A.). - *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 1, 80, (1962).
11. MOISEEV (I. I.), VARGAFTIK (M. N.). - *Izv. Akad. Nauk, S. S. S. R., Serkhim* 4, 759 (1965).
12. KREKELER (H.), KRÖNIG (W.). - *Seventh World Petroleum Congress*, PD 18, 87 (1967).
13. SCHWERDTEL (W.). - *Hydrocarbon Processing*, 47, 187 (1968).
SCHWERDTEL (W.). - *Chemistry and Industry* 45, 1559 (1968).
14. KUNUGI (T.), FUJIMOTO (K.), ARAI (H.), KONO (T.) et NAMA-TAME (A.). - *Kogyo Kagaku Zasshi*, vol. 71, n° 12, 2 007, (1968).

15. NAKAMURA (S.) et YASUI (T.).- Journal of Catalysis, 17, 366 (1970).
16. PASCAL (P.)- Nouveau traité de chimie minérale, tome 19, p. 648 et 650.
17. WILLIAM (M.), MACNEVIN et OWEN (H.) KRIEGE. - Anal. Chem. 27, 535 (1955).
18. VERGNAUD (J. M.). - Bull. Soc. Chim. 6, 1217 (1963).
19. MAATMAN (R. W.) et PRATER (C. D.). - Industrial and Engineering Chemistry, vol. 49, n° 2, 253 (1957).
20. ECHIGOYA (E.), FURUOYA (I.) et MORIKAWA (K.). - Kogyo Kagaku Zasshi, vol. 71, 1768 (1968).
21. BENESI (H. A.), CURTIS (R. H.) et STUDER (H. P.). - Journal of Catalysis, 10, 328 (1968).
22. BROOKS (C. S.) et KEHRER (V. J.). - Analytical Chemistry, vol. 41, n° 1, 103 (1969).
23. EISHENS (R. P.). - Advances Catalysis related subjects 10, 18 (1958).
24. GRUBER (H. L.). - Analytical Chemistry, 34, 1828 (1962).
25. GMELINS. - Handbuch der Anorganischen Chemie, n° 65, p. 15.
26. Mc HENRY (K. W.), BERTOLACINI (R. J.), BRENNAN (H. M.), WILSON (J. L.) et SEELIG (H. S.). - Actes du IIe Congrès International de Catalyse, Ed. Technip, Paris, 2 295 (1960).
27. JOHNSON (M. F.) et KEITH (C. D.). - J. Phys. Chem., 67, 200, (1963).
28. ERMAKOVA (S. I.) et ZAIDMAN (N. M.). - Kinetika i kataliz, 10, 1395, (1969).
29. BURSIAIN (N. R.), KOGAN (S. B.) et DAVYDOVA (Z. A.). - Kinetika i kataliz, 8, 1283 (1967).
30. KLUKSDAHL (H. E.) et HOUSTON (H. H.). - J. Phys. Chem. 65, 1469 (1961).

ANNEXE I

Brevets concernant la synthèse de l'acétate de vinyle en phase gazeuse à partir d'éthylène, oxygène et acide acétique.

1. Fr. 1-407-526 Brit. 1-082-845
2. Fr. 1-437-022 Ger. 1-216-290
3. Brit. 1-017-604 Ger. 1-212-535
4. Fr. 1-422-929
5. Fr. 1-446-166
6. Fr. 1-397-164 Brit. 976-613 Ger. 1-223-830
7. Fr. 1-451-217 Brit. 1-003-347
8. Fr. 1-484-548 Can. 747-415
9. Fr. 1-510-844 S. Afr. Appl. 66-3527
10. Fr. 1-485-865 Brit. 1-139-210 Can. 754-595
11. Fr. 1-533-358 Can. 771-193
12. Fr. 1-525-708 Belg. 699-551
13. Brit. 1-110-663
14. Fr. 1-544-338 S. Afr. Appl. 67-7021
15. Fr. 1-557-426 S. Afr. Appl. 68-1437
16. Fr. 1-566-124 Belg. 715-921
17. Fr. 1-583-899 Belg. 716-438
18. Fr. 1-571-109
19. Fr. 1-346-219 Brit. 981-987 Ger. 1-185-604
20. Fr. 1-371-111 Brit. 1-003-499 Ger. 1-261-847

ANNEXE II

APPAREILLAGES

Les appareillages utilisés (fig. 36 et 37) comportent :

a) Le système d'alimentation

L'oxygène, l'éthylène et l'azote, stockés en bouteille, traversent, après détente, des tubes capillaires permettant de réguler leurs débits qui sont ensuite contrôlés à l'aide de débitmètres à bulles. L'acide acétique est introduit :

- Soit sous forme liquide à l'aide d'une pompe. Il est alors envoyé dans un vaporiseur en pyrex chauffé électriquement (fig. 36) ;

- Soit sous forme gazeuse par entraînement par le courant d'éthylène (fig. 37). Dans ce cas, l'éthylène traverse deux barboteurs contenant l'acide acétique, thermostatés à l'aide de circulations d'eau. La pression partielle d'acide acétique augmente avec la température des barboteurs. Un étalonnage préalable permet de connaître les quantités introduites. Cet appareillage présente l'avantage de pouvoir injecter de plus faibles quantités d'acide que dans le cas de la pompe.

b) Le préchauffeur

Il est constitué d'un tube de pyrex de 2,5 cm de diamètre et 30 cm de long, rempli de billes de verre et thermostaté à la même température que le réacteur à l'aide d'un bain d'huile. Il joue aussi le rôle de mélangeur.

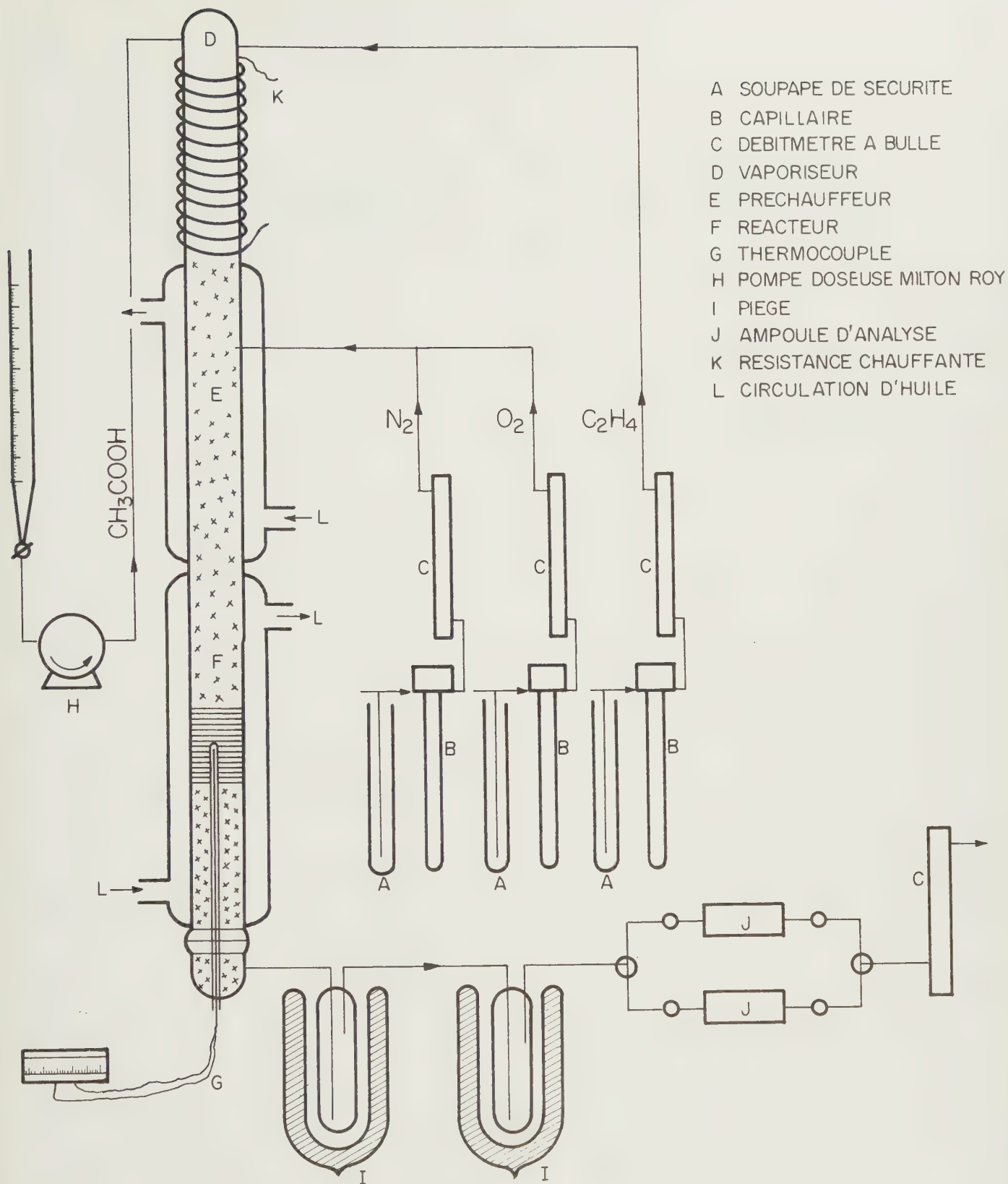
c) Le réacteur

Il est constitué d'un tube de pyrex de 2,5 cm de diamètre, pour une longueur de 50 cm. Il est disposé verticalement. Les réactifs sont introduits dans la partie supérieure. La température est régulée par le bain

d'huile précédemment utilisé. Un remplissage de billes de verre maintient le catalyseur dans la position choisie. Un thermocouple de mesure, introduit dans un puits thermométrique permet de contrôler la température du lit catalytique.

d) Le système de récupération

Les produits liquides (acide acétique en excès, acétate de vinyle et eau) sont récupérés dans deux pièges en série ; le premier refroidi à 0°C et le second à -78°C par le mélange carboglace-acétone. Quant aux gaz, ils traversent ensuite un dispositif de prise d'échantillon qui permet leur analyse. Le débit gazeux à la sortie est mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulle.



- A SOUPAPE DE SECURITE
- B CAPILLAIRE
- C DEBITMETRE A BULLE
- D VAPORISEUR
- E PRECHAUFFEUR
- F REACTEUR
- G THERMOCOUPLE
- H POMPE DOSEUSE MILTON ROY
- I PIEGE
- J AMPOULE D'ANALYSE
- K RESISTANCE CHAUFFANTE
- L CIRCULATION D'HUILE

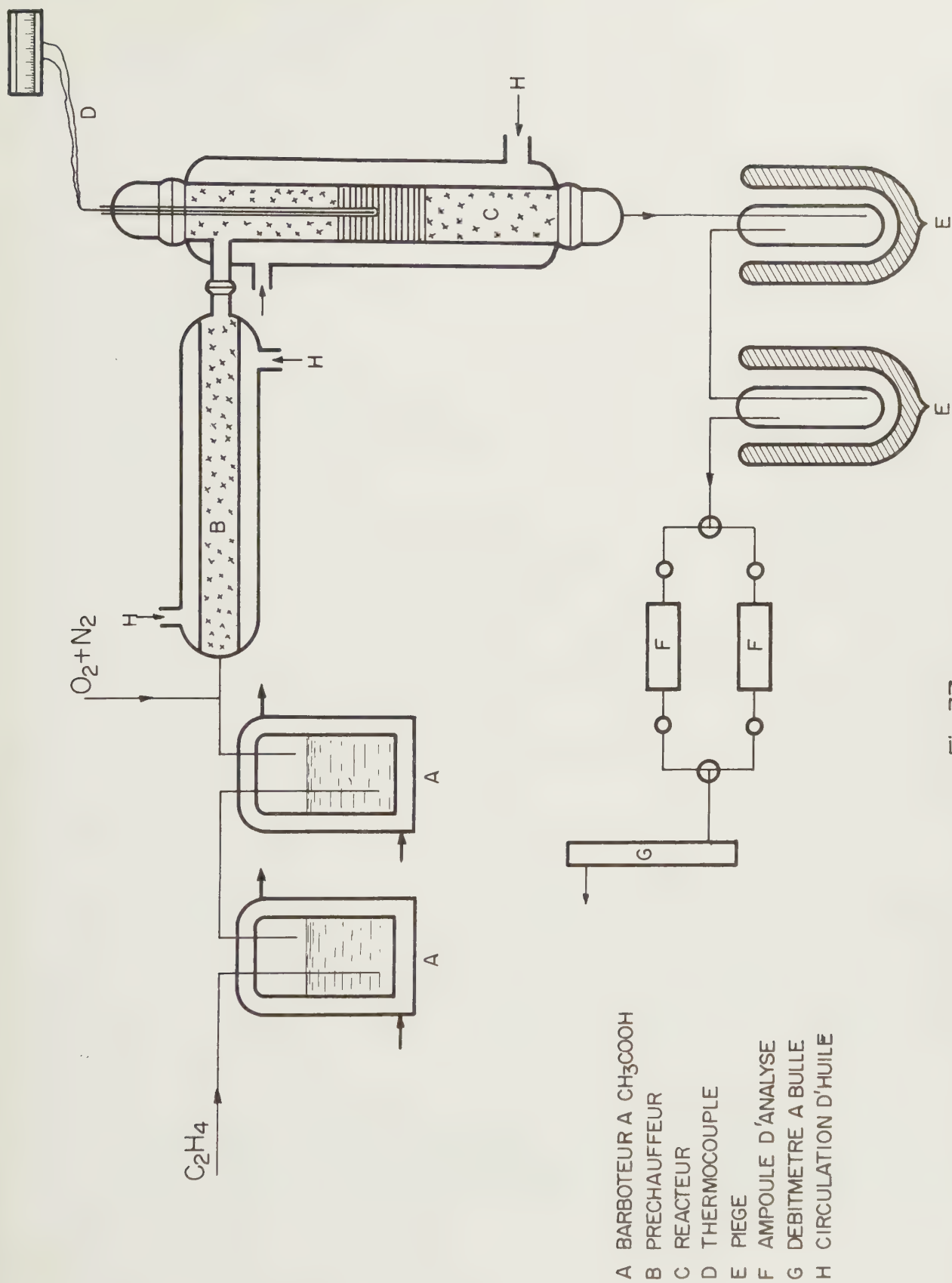


Fig.37.

ANNEXE III

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

a) Analyse des gaz

Le chromatographe utilisé est du type "Aérogaph A 90 P". La détection se fait par catharométrie. Le gaz porteur employé est l'hélium ; son débit est compris entre 40 et 60 cc/mn. L'échantillon gazeux est injecté au moyen d'un sas.

Deux colonnes permettent d'obtenir une analyse complète des gaz :

- La première est constituée de parapak Q qui sépare ($O_2 + N_2$), CO_2 et C_2H_4 . Sa longueur est de 3 m. A température de $100^\circ C$, la durée d'élution du mélange est de l'ordre de 3 mn.

- La seconde est une colonne de tamis moléculaire 13 X de 1,50 m de long qui sépare O_2 et N_2 à $40^\circ C$.

L'analyse quantitative est réalisée grâce à l'emploi de mélanges étalons composés des produits cités.

b) Analyse des liquides

Les produits liquides recueillis au cours de la réaction (acétate de vinyle, acide acétique et eau) sont dilués dans un volume connu d'acétone.

Le chromatographe utilisé est du type "Aérogaph 600 C" à détection par ionisation de flamme. Le gaz porteur est l'azote. Son débit est compris entre 20 et 30 cc/mn. L'échantillon liquide est injecté au moyen d'une seringue.

La colonne, longue de 3 m, est constituée de porapak T permettant la séparation de l'acétone, acétate de vinyle et acide acétique à $140^\circ C$. La durée d'élution du mélange est de 25 mn. L'analyse quantitative est réalisée par l'emploi de mélanges étalons contenant les produits cités.

Deuxième thèse

**INFLUENCE DES STRUCTURES MOLECULAIRES
SUR LA THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS D'HYDROTRAITEMENT**



Vu et Approuvé

PARIS, le . . 12 . Juillet . 1971

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, consisting of several stylized, overlapping strokes.

